TRAITÉ DE POLARIMÉTR

GEORGES BRUHAT

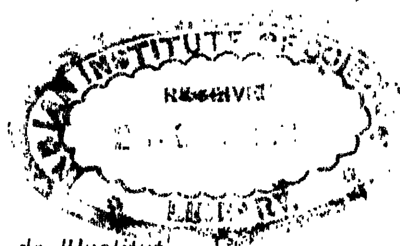
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

TRAITÉ

DE

POLARIMÉTRIE



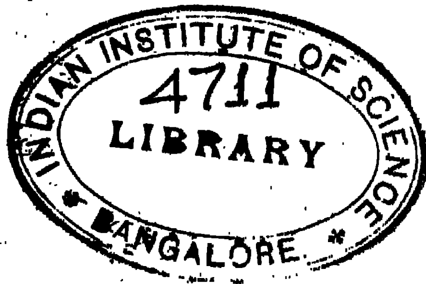


Préface de A. COTTON, Membre de l'Institut

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

165, rue de Sèvres, 3 et 5, boulevard Pasteur, Paris (XVe)

1930


INDIAN INSTITUTE OF SCIENCE
4711
LIBRARY
BANGALORE

DU MÊME AUTEUR

COURS D'ÉLECTRICITÉ *à l'usage de l'Enseignement supérieur scientifique et technique.*

Un volume de 720 pages avec 518 figures. *2e édition*, Masson, 1929.

COURS DE THERMODYNAMIQUE *à l'usage de l'Enseignement supérieur scientifique et technique.*

Un volume de 408 pages avec 159 figures. Masson, 1926.

PRÉFACE

Le Traité de Polarimétrie *de M. Bruhat, dont s'enrichit aujourd'hui la Collection de la* Revue d'Optique, *a surtout pour objet, comme l'auteur l'indique lui-même dans l'*Introduction, *l'examen détaillé des appareils servant aux mesures polarimétriques, l'étude — en se limitant à la partie expérimentale — du pouvoir rotatoire moléculaire, du pouvoir rotatoire cristallin, de la polarisation rotatoire magnétique. Il s'agit là, comme on sait, de sujets que M. Bruhat a travaillés lui-même avec succès au laboratoire et dont il peut parler en toute connaissance de cause. Sur ces questions, M. Bruhat indique avec précision et clarté l'état actuel de nos connaissances, il montre aussi que, par bien des côtés, ce vaste sujet d'études mérite toujours une attention particulière de la part des physiciens et des chimistes : de nouvelles recherches s'imposent et elles n'auront pas seulement pour but de compléter des résultats édjà acquis.*

La technique des mesures polarimétriques a fait de grands progrès. Non seulement on a perfectionné les appareils de mesure, mais on dispose aussi de sources monochromatiques de grande brillance, donnant pourtant des radiations suffisamment pures : or ces qualités de la source interviennent directement dans la précision des résultats. Il est intéressant de comparer nos installations polarimétriques actuelles avec celle dont Biot s'est servi pendant plus de quarante ans, où le polariseur était une simple glace de verre noir. Biot savait si bien tirer parti de cet appareil pourtant si imparfait qu'il le préférait systématiquement aux prismes de Nicol, auxquels il ne ménageait pas, même en 1860, ses critiques. Il aurait changé certainement d'avis s'il avait pu expérimenter ces polariseurs à champ normal, *tels que Lippich, le premier, en a construit et qui résultent d'une étude plus attentive de la polarisation dans le spath : il aurait été frappé, en regardant le soleil à travers deux de ces instruments croisés, de voir le disque s'éteindre tout à fait, alors que, avec des glaces noires ou des nicols, il laisse un résidu de lumière insupportable.*

Depuis que Biot a trouvé les premiers liquides agissant sur la lumière polarisée, on a reconnu qu'un nombre considérable — on en connaît peut-être actuellement une centaine de mille — de composés liquides ou dissous présentent le pouvoir rotatoire. Les chimistes ne peuvent plus se passer du polarimètre, ils reconnaissent tous les services immenses qu'il a rendus, en leur permettant de distinguer par un simple examen si une molécule est dissymétrique, en leur fournissant un nouveau procédé de dosage, en suggérant enfin ces conceptions stéréochimiques qui jouent un rôle considérable dans la

chimie actuelle. Aussi est-il toujours bon de rappeler le passage qui termine le grand mémoire de Biot, paru en 1860 dans les Annales de Chimie et de Physique, *dans lequel il indiquait que pendant bien longtemps il avait cherché en vain à faire appliquer cette méthode physique nouvelle, qui n'est entrée dans la pratique qu'après les découvertes de Pasteur :*

« Malheureusement pour l'importateur de ces nouveautés, il arrivait étranger « dans le royaume des chimistes, leur apportant des procédés et des méthodes dont « ils n'avaient aucun usage, ni ne sentaient le besoin. Pendant bien des années, « il eut beau indiquer, signaler des sujets de recherches où l'on aurait pu s'en « servir avec avantage, il ne trouva guère que des indifférents ou des incrédules. « Enfin, après beaucoup de temps vainement perdu à des instances devenues « presque incommodes, quelques naturels du pays, jeunes et ayant leur fortune « à faire, essayèrent d'appliquer les caractères optiques à leurs investigations « de chimie pure ; et ils virent alors s'ouvrir devant eux des horizons de vérités « nouvelles que l'analyse pondérale toute seule aurait été impuissante à mani- « fester. »

Biot donnait aux chimistes un autre conseil qui n'a été suivi que beaucoup plus tard encore : il leur disait de faire systématiquement les mesures polarimétriques avec plusieurs radiations. Les laboratoires de chimie, surtout depuis les applications importantes que E. Darmois a faites de ces mesures de dispersion rotatoire, commencent à être outillés pour faire des déterminations avec deux radiations au moins, deux raies du mercure. Mais, encore maintenant, pour l'immense majorité des corps naturellement actifs, on ne connaît les pouvoirs rotatoires que pour la raie D. En ce qui concerne la polarisation rotatoire magnétique, il reste encore plus à faire. Il n'est pas douteux que les recherches sur ce phénomène vont être poursuivies plus activement, maintenant que les progrès dans la production des champs magnétiques viennent les faciliter. Il sera très important, du point de vue physique pur, de distinguer les divers modes de dispersion rotatoire magnétique au voisinage des bandes larges ou des raies d'absorption, de voir aussi si réellement les corps paramagnétiques se distinguent des corps diamagnétiques à ce point de vue. Ces deux questions ne peuvent pas, je crois, être séparées ; il est très curieux en effet de constater que les corps paramagnétiques sont colorés, ou bien au moins qu'ils présentent dans le spectre visible — comme c'est le cas de l'oxygène par exemple — des raies étroites.

On ne manquera pas d'être frappé, en lisant l'ouvrage de M. Bruhat, de trouver, parmi les questions qui ne sont pas encore résolues, quelques-unes de celles qui préoccupaient déjà Biot ou Pasteur.

L'énigme posée par les solutions de l'acide tartrique, sur lesquelles Biot avait fait de si longues recherches et auxquelles de nombreux savants ont consacré depuis tant d'efforts, subsiste encore. Pour résoudre ce problème difficile, il faudra, sans doute, aux mesures de rotations pour diverses couleurs,

joindre — en les appliquant aux mêmes liquides — d'autres procédés physiques d'investigation. Les mesures sur le dichroïsme circulaire, sur lesquelles insiste M. Bruhat, pourraient fournir, dans certains cas de ce problème, des données fort utiles. L'existence du dichroïsme est, en effet, pour une molécule chimique, un caractère signalétique particulièrement net, parce qu'on ne peut pas observer de dichroïsme si on mélange simplement un corps actif et un corps absorbant distincts. M. Bruhat s'est efforcé de faciliter aux chimistes la recherche expérimentale de ce dichroïsme circulaire dans les liquides colorés : l'appareil qu'il a réalisé change fort peu la technique polarimétrique habituelle : il faut souhaiter vivement qu'il soit utilisé souvent.

Un autre problème, non résolu encore, est celui de la synthèse asymétrique complète : on n'a pas réussi encore à former, de toutes pièces, une molécule active à partir de laquelle on pourrait reproduire, avec leurs pouvoirs rotatoires caractéristiques, les substances usuelles agissant sur la lumière polarisée. La phrase de Pasteur, que rappelle à cette occasion M. Bruhat, ne représente pourtant pas l'opinion définitive de ce savant. A la suite des expériences de Jungfleisch, qui avait obtenu par synthèse chimique des racémiques et des mélanges inactifs, il avait changé d'avis et indiqué alors avec netteté qu'il faudrait, pour en retirer des corps actifs, employer des procédés physiques dissymétriques.

Je crois toujours que, parmi ces procédés, celui qui semble a priori *devoir conduire le plus sûrement au résultat cherché consiste à employer, pour attaquer inégalement les deux composants symétriques formés simultanément, la lumière polarisée circulairement. Mais il faudrait — entre autres précautions indispensables* (1) *— s'assurer que, pour les radiations efficaces, les rayons droit et gauche sont inégalement absorbés par les corps actifs à isoler : nous retrouvons ici la nécessité des mesures sur le dichroïsme, et ces mesures, il faudrait, elles aussi, les étendre aux régions invisibles du spectre. Dans ces régions invisibles, tous les corps présentent des bandes d'absorption : les mesures sur le dichroïsme ne sont pas du tout limitées au cas particulier des liquides colorés. Il sera particulièrement intéressant de les poursuivre dans la partie ultra-violette, où l'on a commencé déjà à faire des mesures de dispersion rotatoire et où la grandeur des pouvoirs rotatoires spécifiques rend les recherches plus profitables. Il est permis de penser que c'est, d'une façon générale, en utilisant ces régions spectrales que se feront bientôt, en polarimétrie, de nouveaux et importants progrès.*

A. COTTON.

---

(1) *Journal de chimie physique*, 7, p. 81, 1909.

INTRODUCTION

Un *Traité de Polarimétrie* peut être conçu comme l'étude de tous les phénomènes dans lesquels intervient la polarisation de la lumière. Il paraît pourtant plus naturel, dans une collection comme celle que publie la *Revue d'Optique*, de détacher de la Polarimétrie ce qui constitue plus particulièrement l'optique cristalline, pour en faire l'objet d'un traité spécial, et de ne faire entrer dans le cadre du traité de Polarimétrie que l'étude des biréfringences accidentelles : les procédés d'analyse de la lumière elliptique qui leur correspondent s'apparentent en effet plus aux méthodes polarimétriques proprement dites qu'aux procédés de mesures optiques de la cristallographie. De même, on peut rattacher aux méthodes de mesures polarimétriques les méthodes d'étude de la lumière partiellement polarisée et l'étude des diverses polarisations par émission, en y comprenant la polarisation des raies spectrales dans l'effet Zeeman et dans l'effet Stark. Ces derniers phénomènes appartiennent plutôt, il est vrai, au domaine de la spectroscopie; il n'en reste pas moins qu'un traité de Polarimétrie complet devrait contenir, d'une part, l'étude de la lumière elliptique et de ses applications (phénomène de Kerr, biréfringence magnétique des liquides purs et des solutions colloïdales, ellipticité par réflexion métallique ou vitreuse, biréfringence par déformation et ses applications industrielles), d'autre part, l'étude de la lumière partiellement polarisée (polarisation partielle par réflexion ou par diffusion, diffusion par les gaz et les liquides et ses applications à l'étude de l'anisotropie moléculaire, polarisation des rayonnements de résonance et de fluorescence, applications à la physique du globe — lumière diffusée par l'atmosphère — et à l'astrophysique — lumière des planètes, des comètes, de la couronne solaire).

Un ouvrage conçu sur un tel plan, et dans lequel les sujets seraient, non seulement effleurés, mais réellement étudiés, dépasserait largement le cadre d'un volume et prendrait la proportion d'une encyclopédie : aussi est-il apparu très vite, une fois la rédaction commencée, qu'il était nécessaire de limiter plus étroitement le sujet, et de laisser de côté les questions de lumière elliptique et de lumière partiellement polarisée; il est d'ailleurs dans l'intention de la Société de la *Revue d'Optique* d'éditer d'autres ouvrages, qui compléteront utilement celui-ci.

J'ai donc défini le sujet du *Traité de Polarimétrie* comme étant l'étude des phénomènes de polarisation rotatoire et des appareils qui servent à les mesurer. Cette définition conduit tout naturellement à diviser le livre

en deux parties, d'importance à peu près égale, la première consacrée à la description des appareils et de leur mode d'emploi, la seconde consacrée à l'étude des phénomènes. Il m'a semblé qu'il était impossible de séparer l'étude de la polarisation rotatoire présentée par les cristaux de celle de la polarisation rotatoire des corps isotropes; qu'il était également impossible de ne pas rapprocher de la polarisation rotatoire naturelle la polarisation rotatoire magnétique : le livre se termine par deux chapitres consacrés à ces phénomènes, mais tout le reste est relatif aux procédés de mesure et aux résultats relatifs à la polarisation rotatoire naturelle des corps isotropes. Il ne s'y agit donc constamment que de la rotation du plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement. Toutefois, il m'a paru absolument nécessaire d'étudier, en même temps que la polarisation rotatoire naturelle au voisinage des bandes d'absorption, ou que l'effet Faraday des lames minces de fer, les phénomènes de dichroïsme circulaire qui leur sont intimement liés. J'ai ainsi été conduit à ajouter, à la fin de la première partie, un chapitre (chapitre VI) relatif aux méthodes de mesure de ce dichroïsme, et à y donner quelques notions sur les vibrations elliptiques; on n'y cherchera pas de renseignements sur les procédés généraux d'étude de ces vibrations, les indications données ayant été volontairement limitées à celles qui sont réellement utiles dans le cas particulier des ellipticités dues au dichroïsme circulaire. Je suis d'ailleurs particulièrement heureux d'avoir entrepris la rédaction de ce chapitre, qui m'a donné l'occasion de faire un effort personnel pour faciliter aux chimistes, par la construction d'un appareil approprié, l'exécution de ces mesures, que j'estime indispensables dans le cas des corps colorés.

***

Les phénomènes de polarisation rotatoire intéressent des personnes de préoccupations fort différentes. Comme tout phénomène d'ordre physique, ils intéressent les physiciens qui cherchent à en établir les lois et à les rattacher aux théories générales de la propagation de la lumière dans les milieux matériels. Ils intéressent les chimistes des laboratoires de recherches, qui les utilisent constamment pour le contrôle de la séparation et de la pureté de leurs produits, qui leur demandent surtout des renseignements sur la structure et la symétrie des molécules. Ils intéressent enfin les chimistes des laboratoires industriels, auxquels ils fournissent des méthodes de dosage extrêmement commodes et extrêmement sûres, dont l'emploi est fondamental dans l'industrie sucrière. J'ai cherché à faire un livre qui puisse rendre service à ces différentes catégories de lecteurs : les physiciens me pardonneront si j'ai cru devoir débuter par le rappel de notions qui leur paraîtront particulièrement simples et banales, parce qu'ils penseront avec

moi qu'il est commode que les chimistes qui utiliseront ce livre n'aient pas besoin d'aller consulter leurs définitions dans un autre ouvrage de leur bibliothèque; les chimistes voudront bien à la lecture passer les paragraphes relatifs à des questions qui n'ont pas encore trouvé leur application dans l'étude chimique; enfin les lecteurs qui ne s'intéressent qu'à la science pure n'auront qu'à laisser de côté le chapitre relatif au dosage des sucres.

L'étude des appareils est développée en partant des notions générales sur la polarisation de la lumière (chap. I) et en allant jusqu'aux appareils les plus complexes, qui permettent les mesures de dispersion rotatoire (chap. V) dans le spectre vi ible et dans ses prolongements infra-rouge et ultra-violet. Peut-être trouvera-t-on que j'ai donné un développement un peu exagéré à l'étude historique et théorique des appareils, par exemple à l'étude théorique des prismes polariseurs (chap. II) et des différents procédés de pointé (chap. III), ou à l'optique géométrique des polarimètres (chap. IV) et des monochromateurs (chap. V). J'ai cherché à conduire ces études de façon qu'elles restent intelligibles pour tous les lecteurs : il est certain que les chimistes ne se serviront jamais que d'appareils qui leur soient fournis en parfait ordre de marche par les constructeurs; mais il me paraît nécessaire qu'ils sachent quels sont les défauts et les qualités de ces appareils, qu'ils sachent pourquoi les plus chers sont effectivement meilleurs que les autres, qu'ils se rendent compte de la raison d'être et de l'importance des progrès qui sont entrés depuis quelques années dans la technique courante, par la substitution des prismes à champ normal aux prismes de Nicol, par la substitution de l'arc au mercure à la flamme de sodium, par la généralisation des mesures de dispersion rotatoire avec purification spectrale. Peut-être un jour arrivera-t-on à réaliser un nouveau progrès dans cette technique courante en substituant, comme le font constamment les physiciens, les analyseurs à pénombre aux polariseurs à pénombre : je souhaite que la description détaillée que j'ai donnée du montage d'optique géométrique qui leur correspond puisse aider à cette substitution.

Dans la description des phénomènes, je me suis surtout attaché à donner les lois générales et à choisir les principaux résultats, qui sont réunis dans les trois chapitres « la polarisation rotatoire naturelle en lumière monochromatique » (chap. VII), « l'activité optique et la constitution de la molécule » (chap. VIII), « la dispersion rotatoire » (chap. IX). Il était en effet impossible de donner la totalité des résultats obtenus par les très nombreux expérimentateurs qui ont mesuré des pouvoirs rotatoires; il était même matériellement impossible de donner des tables numériques des pouvoirs rotatoires connus : les mesures ont porté sur des milliers de corps, et il a été fait sur certains corps, comme l'acide tartrique, des milliers de mesures, soit pour diverses radiations, soit dans des conditions très variées de température et de concentration, soit en présence de substances

étrangères de toute espèce. Il était même matériellement impossible de citer tous les Mémoires dans lesquels ont été données des mesures de pouvoirs rotatoires : j'ai dû me borner aux principaux, en cherchant simplement — et je n'oserais me flatter d'y avoir réussi — à n'oublier aucun de ceux qui ont apporté quelque idée d'application un peu générale. C'est ainsi que, dans la discussion des écarts à la loi de Biot et des anomalies de dispersion rotatoire des corps transparents, je n'ai développé que l'exemple de l'acide tartrique, particulièrement intéressant parce qu'on lui a successivement appliqué, sans grand succès d'ailleurs, toutes les hypothèses que l'on a pu imaginer pour rendre compte de ces phénomènes.

De même, l'étude de tous les cas où l'on a employé des mesures polarimétriques comme guide dans des recherches chimiques et l'étude de tous les dosages qui ont été proposés auraient constitué un véritable cours de chimie organique. Je me suis contenté d'indiquer quelques mémoires où l'on trouvera les exemples les plus typiques, et de développer longuement (chap. X) l'étude des dosages des sucres : c'est là en effet, si l'on prend comme élément d'appréciation le nombre d'appareils en service, l'application de beaucoup la plus importante de la Polarimétrie; c'est celle qui a donné lieu, depuis bientôt un siècle, au plus grand nombre de travaux, et où les dosages ont atteint la plus grande précision. Aussi lui-ai-je consacré un chapitre spécial, où j'espère que les usagers pourront trouver tous les renseignements dont ils ont besoin et toutes les explications qui leur sont nécessaires pour tirer de leurs instruments le meilleur parti possible, par l'emploi des valeurs les plus sûres des constantes, et l'application des formules de correction les mieux établies. Ce m'est un agréable devoir de remercier à ce propos M. Yvon, qui a bien voulu mettre à mon service sa compétence particulière dans ces questions et me communiquer des notes dans lesquelles j'ai largement puisé pour la rédaction de ce chapitre.

Je n'ai pas cru devoir analyser en détail les études théoriques qui ont été faites sur les phénomènes de polarisation rotatoire : il me semble que les théories de la propagation de la lumière dans les milieux actifs absorbants doivent faire l'objet d'un livre spécial, où le pouvoir rotatoire naturel et magnétique sera étudié dans ses rapports avec le pouvoir réfringent, avec le phénomène de Kerr, avec la diffusion de la lumière. Je suis donc constamment resté sur le terrain expérimental, et j'espère avoir suffisamment réduit l'appareil mathématique que j'ai employé pour pouvoir être compris par tous. Bien entendu, j'ai néanmoins indiqué, sans calculs, quelles étaient les idées générales des théories proposées, et je me suis efforcé de donner suffisamment d'indications bibliographiques pour que le livre puisse rendre service aux théoriciens, non seulement en leur donnant la description des phénomènes à interpréter, mais encore en leur apportant les premiers éléments d'une bibliographie complète.

C'est d'ailleurs dans ce même esprit que j'ai traité les deux derniers chapitres, relatifs au pouvoir rotatoire cristallin (chap. XI) et à la polarisation rotatoire magnétique (chap. XII) : je me suis efforcé d'y dégager, sans calculs théoriques, les faits expérimentaux essentiels, ainsi que les problèmes, encore loin de leur solution complète, que posent des phénomènes tels que le pouvoir rotatoire naturel des cristaux biaxes, celui des corps mésomorphes, ou le pouvoir rotatoire magnétique des corps paramagnétiques ou ferromagnétiques. Peut-être pourtant me suis-je laissé entraîner à des calculs un peu plus compliqués que les autres calculs du livre pour l'étude du pouvoir rotatoire des cristaux en dehors de l'axe : il m'a semblé intéressant d'indiquer quelle est exactement l'action des lames de quartz employées dans les saccharimètres sur les faisceaux qui les traversent, et j'ai surtout tenu à bien mettre en évidence le fait, dont on oublie quelquefois qu'il est parfaitement établi aujourd'hui, que le pouvoir rotatoire d'un cristal dépend de la direction du plan d'onde dans ce cristal.

*
* *

J'espère que le livre pourra rendre service aux chimistes des laboratoires d'analyses, en leur montrant quelles conditions doivent être réalisées dans le choix et dans l'emploi des appareils, et aussi aux chercheurs, chimistes ou physiciens, en leur donnant une vue d'ensemble de l'état actuel des divers problèmes relatifs à la dissymétrie moléculaire et aux lois de la propagation de la lumière dans les milieux actifs. Il y a là un vaste champ de recherches, où les progrès réalisés depuis Biot et Pasteur n'empêchent pas que de nombreuses questions restent encore sans réponse : je serais heureux si mon livre pouvait amener de nouveaux chercheurs à la Polarimétrie — qui n'a d'ailleurs jamais été négligée en France. C'est en pensant à eux que j'ai complété le livre par une table bibliographique qui, bien que j'aie laissé systématiquement de côté presque tous les travaux relatifs à des corps particuliers, comporte près de quinze cents Mémoires. J'espère n'y avoir omis aucun Mémoire important antérieur à 1928; j'espère aussi qu'elle ne contiendra pas, dans ses indications, les erreurs trop fréquentes dans certains traités classiques : si ces erreurs sont évitées, la reconnaissance du lecteur devra aller à M. Soleillet, qui a bien voulu se charger de vérifier la totalité des indications bibliographiques.

Je tiens en terminant à remercier la Société de la *Revue d'Optique*, qui a eu l'initiative de la publication de l'ouvrage, et en particulier son directeur M. Guadet, dont le concours dévoué et les soins méticuleux m'ont été précieux aux différentes phases de la préparation et de l'impression du livre.

G. B.

ERRATA

Page 38, ligne 3 :

Au lieu de : P, *lire :* P_e.

Page 53, ligne 4 du bas :

Au lieu de : λ_u et λ, *lire :* λ_l et λ_u.

Page 54, ligne 3 :

Au lieu de : $\sin \gamma = n_a \sin \beta$, *lire :* $\sin \gamma = n_u \sin \beta$.

Page 215, ligne 9 du bas :

Au lieu de : l'antipode de $A_l B_d$ est $A_d B$, *lire :* l'antipode de $A_l B_d$ est $A_d B_l$.

Page 247, dernière formule :

Remplacer les lettres x par des lettres $\varkappa$.

Page 396, renvoi [**45**] :

Au lieu de : p. I 218, *lire :* I p. 218.

TRAITÉ DE POLARIMÉTRIE

PREMIÈRE PARTIE

LES APPAREILS DE MESURES POLARIMÉTRIQUES

CHAPITRE PREMIER

NOTIONS GÉNÉRALES SUR LA POLARISATION DE LA LUMIÈRE

I. EXPÉRIENCES FONDAMENTALES.

1. Polarisation par réflexion. — La polarisation de la lumière a été observée pour la première fois par Huygens en 1690, sur les rayons qui ont traversé un cristal de spath d'Islande (cf. § 5); la polarisation par réflexion a été observée par Malus en 1810 [**29**]. Nous commencerons par l'étude de ce dernier phénomène, théoriquement plus simple.

Prenons un miroir de verre plan M, dont la face postérieure est noircie, de façon que la réflexion n'ait lieu que sur la face antérieure; éclairons-le par un faisceau S I de rayons parallèles (fig. 1) et réglons sa position de

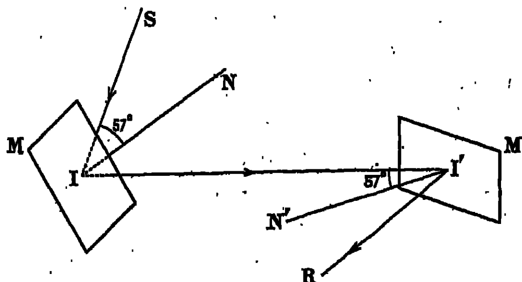


Fig. 1.

façon que l'angle d'incidence, c'est-à-dire l'angle $\widehat{SIN}$ du rayon incident et de la normale au miroir, soit égal à 57° : nous obtenons un faisceau réfléchi I I′,

qui semble pour l'œil avoir même constitution que le faisceau incident. Recevons le faisceau I I' sur un second miroir M', semblable au premier et disposé de façon à réaliser encore un angle d'incidence $\widehat{II'N'}$ égal à 57°, et observons le faisceau I' R qu'il réfléchit en le recevant sur un écran blanc.

Désignons par P et P' les deux plans d'incidence définis, l'un par les directions I N et I I', l'autre par les directions I I' et I' N' (cette dernière reportée en I N' sur la figure 2); s'ils sont confondus, c'est-à-dire si les deux miroirs

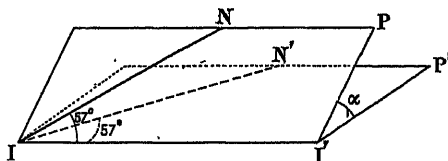


Fig. 2.

sont parallèles, la tache lumineuse obtenue sur l'écran est très brillante. Partons de cette position, et faisons tourner le miroir M' autour d'un axe

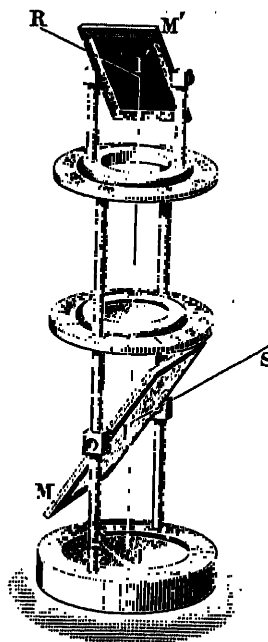


Fig. 3.

confondu avec le rayon I I' : la tache lumineuse devient de moins en moins brillante à mesure que l'angle α des plans P P' augmente, elle s'éteint complètement quand les deux plans deviennent perpendiculaires. Conti-

nuons la rotation : la tache reparaît, son éclairement augmente, devient maximum quand les deux plans P P′ sont revenus en coïncidence, c'est-à-dire quand on a fait tourner le plan P′ d'un angle $\alpha = 180^o$; il diminue ensuite à nouveau, il y a extinction quand les plans P P′ redeviennent perpendiculaires ($\alpha = 270^o$) et on retrouve un maximum d'éclairement quand ils sont à nouveau parallèles, le miroir M′ étant revenu à sa position initiale ($\alpha = 360^o$).

On réalise commodément l'expérience [30] à l'aide de l'**appareil de Nörremberg** (fig. 3), qui porte les dispositifs nécessaires pour l'orientation des miroirs M et M′. Le rayon I I′ est vertical; les deux miroirs M et M′ peuvent tous deux tourner autour d'un axe horizontal, le miroir M′ peut également tourner autour d'un axe vertical. Le miroir M′ est en verre noir; le miroir M est une glace transparente; le rayon S I est en réalité réfléchi en I J, il subit en J une réflexion normale sur une glace argentée et traverse la lame M avant de tomber sur M′ : cette disposition ne change rien aux phénomènes. Si les deux plans de réflexion S I J et R I′ J sont perpendiculaires, il est possible de régler les angles d'incidence, par des rotations des miroirs autour des axes horizontaux, de façon que le faisceau deux fois réfléchi soit complètement éteint : il reparaît quand on fait tourner le miroir M′ autour de l'axe vertical.

2. Polariseurs. Analyseurs. Plan de polarisation. — La lumière provenant de la source suivant S I est dite de la **lumière naturelle**; quelle que soit la disposition qu'on donne au miroir M par rapport au rayon S I, on observe toujours un rayon réfléchi, dont l'intensité ne change pas lorsqu'on fait tourner le miroir M autour du rayon S I. *Le faisceau de lumière naturelle possède la symétrie de révolution autour de l'axe S I : quel que soit celui des plans qui passent par cet axe qu'on prenne comme plan d'incidence, on obtient toujours, pour une même valeur de l'angle d'incidence S I N, la même intensité réfléchie.*

Le faisceau I I′, réfléchi sous une incidence de 57^o, possède des propriétés entièrement différentes : il ne présente plus la symétrie de révolution, puisque la rotation du miroir M′ autour de l'axe I I′ modifie la valeur de l'intensité réfléchie. Le faisceau I I′ est un faisceau de **lumière polarisée**; le miroir M, qui produit la polarisation de la lumière par réflexion, est dit un **polariseur.** Le système formé par le rayon incident S I et le miroir M possède un plan de symétrie, le plan d'incidence S I I′ : ce plan contient aussi le rayon réfléchi, et est nécessairement un plan de symétrie pour le faisceau de lumière polarisée. On l'appelle le **plan de polarisation** de ce faisceau.

Le miroir M′ est identique au polariseur : on peut décrire le phénomène fondamental de la polarisation de la lumière en disant qu'*on peut éteindre*

un faisceau de lumière polarisée en le recevant sur un second polariseur orienté de façon que le plan de polarisation I I′ N′ qui lui correspond soit perpendiculaire au plan de polarisation N I I′ du faisceau lumineux. L'emploi du second polariseur M′ permet de reconnaître que la lumière est polarisée, par les variations d'intensité du faisceau I′ R qu'entraîne sa rotation, et de déterminer l'orientation du plan de polarisation, par la recherche de l'azimut de M′ qui correspond à l'extinction : c'est pourquoi ce second polariseur est généralement appelé un **analyseur.**

3. Polarisation totale et polarisation partielle. Loi de Brewster. — Disposons les deux miroirs de l'appareil de Nörremberg de façon à obtenir l'extinction complète du rayon deux fois réfléchi I′ R; puis modifions l'inclinaison sur le plan horizontal du miroir polariseur M, en déplaçant au besoin la source pour ramener le rayon réfléchi dans la direction I I′. Le rayon I′ R n'est plus complètement éteint; en faisant tourner le miroir M′ autour de l'axe vertical I I′, nous constatons encore que l'intensité du faisceau I′ R passe par un minimum quand le plan I I′ R est normal au plan S I I′, mais ce minimum n'est pas nul. On dit que le faisceau lumineux I I′ est **partiellement polarisé,** le plan de polarisation étant toujours le plan S I I′.

La polarisation de la lumière par réflexion sur un miroir de verre, ou plus généralement par réflexion sur une substance transparente, n'est donc complète que pour une valeur i parfaitement déterminée de l'angle d'incidence. L'expérience montre que cette incidence est liée à l'indice de réfraction n de la substance qui constitue le miroir par la **loi de Brewster** **[31]** :

$$\operatorname{tg} i = n.$$

Figurons, pour l'*incidence brewstérienne,* le rayon incident S I et le rayon réfléchi I I′ (fig. 4). Le rayon incident donne également naissance à un rayon réfracté I T, qui fait avec la direction I N_1 de la normale un angle r donné par la loi de Descartes, $\sin i = n \sin r$. En comparant cette dernière relation à l'expression de la loi de Brewster, $\sin i = n \cos i$, on voit qu'on a :

$$\sin r = \cos i \quad \text{ou} \quad r = \frac{\pi}{2} - i.$$

L'angle I′IT du rayon réfléchi et du rayon réfracté est $\pi - (i + r) = \pi/2$. *L'incidence brewstérienne est l'incidence telle que le rayon réfléchi soit perpendiculaire au rayon réfracté.*

Des constatations analogues peuvent être faites en tournant le miroir M′ autour d'un axe horizontal : *pour qu'il soit possible d'éteindre complètement un faisceau de lumière polarisée par un miroir analyseur, il faut que l'incidence sur ce miroir soit l'incidence brewstérienne.*

La théorie de la polarisation par réflexion a été faite complètement par Fresnel [32]: les formules de Fresnel, parfaitement d'accord avec l'expérience [33 à 36] permettent en particulier de calculer le rapport du flux

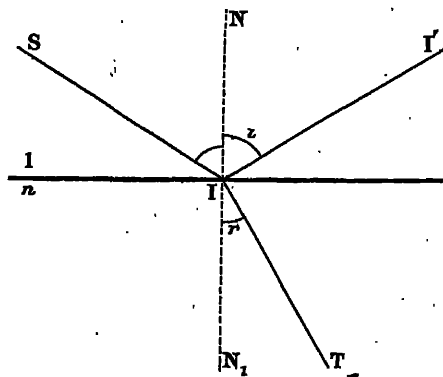


Fig. 4.

lumineux Φ_1 transporté par le faisceau réfléchi au flux lumineux Φ_0 transporté par le faisceau incident. On obtient, pour un faisceau complètement polarisé provenant d'un faisceau de lumière naturelle tombant sous l'incidence brewstérienne :

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_0} = \frac{1}{2}\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}\right)^2.$$

Pour du verre d'indice $n = 1{,}5$, ce rapport est égal à 0,074: on voit que le rendement est faible, et que la majeure partie du flux lumineux passe dans le rayon réfracté. Si le flux Φ_1 est maintenant reçu par un miroir analyseur parallèle au miroir polariseur, on obtient un faisceau réfléchi transportant un flux Φ encore plus faible. Le faisceau Φ_1 étant déjà polarisé, le rapport Φ/Φ_1 est double du rapport Φ_1/Φ_0; le rapport Φ/Φ_0 est égal à $0{,}074 \times 0{,}148 = 0{,}011$. *Le flux maximum que l'on peut recueillir dans un appareil de polarisation à deux miroirs n'est guère que le centième du flux incident.* C'est pour cette raison que la polarisation par réflexion n'est jamais employée dans les polarimètres, bien que de nombreux dispositifs aient été imaginés pour rendre son emploi pratique en ramenant le rayon polarisé dans le prolongement du rayon incident [37].

4. Polarisation par réfraction. — De même que le rayon I I' réfléchi sur la surface de séparation de deux milieux transparents, le rayon I T réfracté dans le second milieu est partiellement polarisé. On observe cette polarisation en étudiant à l'aide d'un analyseur le rayon J T transmis par une lame à faces parallèles L (fig. 5). Le plan de polarisation est main-

tenant le plan perpendiculaire au plan d'incidence et de réfraction S I N; mais la polarisation n'est jamais que partielle : si l'analyseur est un miroir M disposé sous l'incidence brewstérienne, on observe, en le faisant tourner autour du rayon J T, que le flux lumineux qu'il réfléchit atteint une valeur

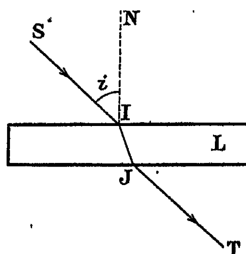


Fig. 5.

maximum Φ lorsque les plans d'incidence sur L et sur M sont perpendiculaires, qu'il passe par une valeur minimum φ non nulle lorsqu'ils sont parallèles. Si l'angle d'incidence sur la lame L est l'angle de Brewster, le flux Φ est le même que si cette lame n'existait pas; les formules de Fresnel donnent alors pour la valeur du flux minimum :

$$\frac{\varphi}{\Phi} = \left(\frac{2n}{1 + n^2}\right)^4.$$

Il est d'autant plus faible que l'indice n est plus grand : pour un flint d'indice $n = 1{,}65$, on obtient $\varphi = 0{,}62\ \Phi$. On voit que la polarisation est assez peu marquée; pour constituer un polariseur par réfraction, on est obligé d'employer une **pile de glaces**, c'est-à-dire de faire traverser au faisceau lumineux une série de lames parallèles. Pour 10 lames, le rapport φ/Φ n'est plus que $(0{,}62)^{10}$, soit 0,008; pour 20 lames, il descend à $(0{,}008)^2$, soit environ 1/15 000 : on obtient ainsi une polarisation complète sans que le flux maximum Φ soit diminué. Mais, lorsqu'on emploie un tel nombre de lames, l'effet dépolarisant de la diffusion sur les multiples surfaces réfringentes prend une telle importance que la polarisation est en réalité très loin de correspondre à la valeur calculée : aussi n'emploie-t-on jamais les piles de glaces dans les appareils de mesure.

5. Double réfraction du spath d'Islande. — La biréfringence du spath d'Islande a été découverte par Erasme Bartholin en 1670 **[38]**, et étudiée par Huygens en 1690 **[39]**, puis plus tard par Malus **[40]**. Le spath est une variété de calcite (CO^3Ca) dont les cristaux, parfaitement transparents, présentent des plans de clivage tels qu'on peut facilement les obtenir sous forme de rhomboèdres (fig. 6) : les 6 faces sont des parallélogrammes d'angles égaux, la valeur commune des angles obtus étant 101° 53′. Deux

des sommets A et A′ sont les points d'intersection de trois faces y présentant toutes trois un angle obtus; la direction A A_1 qui fait des angles égaux avec leurs trois plans est l'**axe** du cristal. La figure 6 représente un cristal dans lequel les arêtes A B et A D ont des longueurs égales; les faces A B C D et A′ B′ C′ D′ sont des losanges dont les angles obtus sont en A et A′, et l'axe A A_1 est situé dans le plan défini par les deux arêtes A C′ et C A′, ou, si l'on veut, dans le plan défini par la direction de l'arête A C′ et la direc-

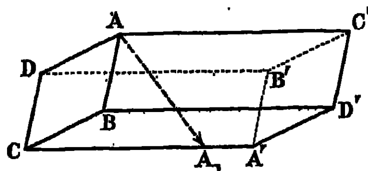


Fig. 6.

tion A C de la petite diagonale du losange A B C D. Dans tous les cas, l'angle de l'axe avec une des faces de clivage est égal à 45° 22′, son angle avec une des arêtes est égal à 63° 45′. Le cristal présente, par rapport à son axe, la symétrie ternaire : les plans des faces reprennent les mêmes orientations lorsqu'on le fait tourner de 120°, c'est-à-dire d'un tiers de tour, autour d'une droite quelconque parallèle à A A_1. Toutes les propriétés du spath présentent la même symétrie : la direction A A_1 est à la fois la direction de l'**axe cristallographique** et celle de l'**axe optique.**

Considérons un rayon lumineux qui traverse le cristal de la face A B C D à la face A′ B′ C′ D′ : le cristal constitue pour ce rayon, au point de vue optique, une lame à faces parallèles. S'il se comportait comme une lame de verre, il donnerait un rayon émergent unique, parallèle au rayon incident, et déplacé latéralement dans le plan d'incidence; le phénomène de la double réfraction consiste en ce que le rayon incident donne, à l'entrée dans le cristal, deux rayons réfractés distincts I O et I E (fig. 7), et, à la sortie,

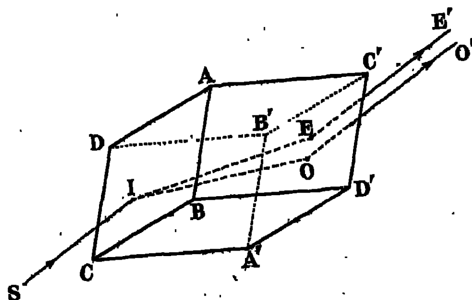


Fig. 7.

deux rayons parallèles OO′ et EE′ inégalement déviés. L'un de ces rayons

se trouve dans le plan d'incidence et y obéit à la loi de Descartes : on l'appelle le **rayon ordinaire**; l'autre ne s'y trouve en général pas, et le rapport sin i/sin r qui lui correspond dépend de la position du rayon incident : on l'appelle le **rayon extraordinaire.**

On appelle **plan de section principale** du cristal tout plan parallèle à la direction AA_1 de l'axe optique et perpendiculaire à la face d'entrée A B C D; si cette face est un losange, la direction de ce plan est définie par sa petite diagonale A C et par l'arête latérale A C'. Un tel plan est un plan de symétrie du cristal : à un rayon incident situé dans ce plan correspondent deux rayons réfractés qui y sont également situés. Prenons le cas le plus simple d'un rayon incident S I normal à la face d'entrée (fig. 8, le plan de la figure

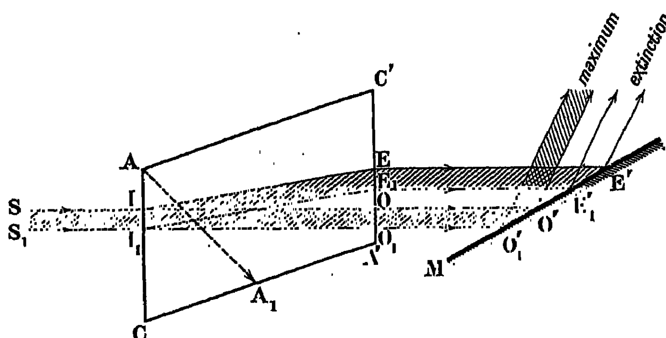


Fig. 8.

est le plan de section principale) : le rayon ordinaire I O O' ne subit aucun déviation, le rayon extraordinaire I E E' est dévié, tout en restant dans le plan de section principale. On réalise facilement l'expérience en prenant un faisceau de rayons incidents parallèles fourni par un trou éclairé placé au foyer d'une lentille; s'il n'est pas trop large, les deux faisceaux émergents sont complètement séparés et fournissent sur un écran deux taches lumineuses distinctes : la tache ordinaire occupe sur l'écran la même place qu si le cristal n'existait pas, la tache extraordinaire est déplacée dans le pla de section principale. Si on fait tourner le cristal autour d'un axe parallèl aux rayons incidents, le faisceau ordinaire reste fixe, le faisceau extraordinaire tourne autour du faisceau ordinaire en même temps que le plan d section principale.

6. Polarisation par double réfraction. — Polariseurs en spath. — Le deux faisceaux lumineux en lesquels un cristal de spath dédouble un faisceau de lumière naturelle paraissent identiques à l'œil; en particulier le flux lumineux qu'ils transportent sont égaux. En négligeant les pertes d lumière par réflexion sur les faces d'entrée et de sortie ainsi que l'absorption à l'intérieur du cristal, on peut admettre que chacun d'eux transport

un flux $\Phi_1 = \Phi_0/2$ égal à la moitié du flux Φ_0 que transporte le faisceau de lumière naturelle.

Recevons-les sur un miroir M, disposé sous l'incidence brewstérienne : on constate que les deux faisceaux réfléchis ne produisent pas en général le même éclairement sur un écran qu'ils frappent normalement, et que, pour certaines positions du miroir, l'un ou l'autre peut être éteint : le faisceau extraordinaire est éteint lorsque le plan d'incidence sur M coïncide avec le plan de section principale (fig. 8), le faisceau ordinaire est éteint lorsque ces deux plans sont perpendiculaires. *Les deux faisceaux transmis par un cristal biréfringent sont complètement polarisés, dans des plans rectangulaires ; le plan de polarisation du rayon ordinaire est le plan de section principale, le plan de polarisation du rayon extraordinaire est le plan perpendiculaire.*

Un cristal de spath placé sur un faisceau de lumière naturelle fournit deux faisceaux polarisés distincts : il est possible, par un diaphragme convenablement disposé, d'isoler l'un de ces faisceaux. On constitue ainsi un polariseur, qui fournit un flux lumineux Φ_1 de lumière polarisée égal à la moitié du flux Φ_0 de lumière naturelle employé : c'est la proportion maximum que l'on puisse obtenir (cf. § 17). Aussi, tous les polariseurs des appareils de polarimétrie sont-ils constitués par des prismes de spath; nous étudierons en détail, dans le chapitre II, l'artifice employé pour y séparer les deux faisceaux. Il est équivalent, au point de vue du résultat, à la diaphragmation simple envisagée ici; le faisceau transmis est toujours le faisceau extraordinaire; le plan de polarisation est perpendiculaire au plan de section principale; si le prisme polariseur a l'aspect extérieur du cristal que représente la figure 6 (prismes de Nicol et de Foucault), il est perpendiculaire au plan défini par l'arête latérale A C′ et la petite diagonale A C de la face d'entrée.

Nous avons déjà fait remarquer qu'il n'y avait pas de différence entre un polariseur et un analyseur (§ 2) : si l'on reçoit un faisceau de lumière polarisée sur un cristal biréfringent, on obtient en général deux faisceaux transmis qui transportent des flux inégaux. Le faisceau ordinaire s'éteint complètement lorsque le plan de section principale de l'analyseur est perpendiculaire au plan de polarisation du faisceau incident; comme les pertes de lumière sont négligeables, le faisceau extraordinaire transporte alors le même flux Φ_1 que le faisceau polarisé incident. Lorsque les deux plans sont au contraire parallèles, c'est le faisceau extraordinaire qui est éteint, et le faisceau ordinaire qui transporte le flux Φ_1.

Disposons à la suite l'un de l'autre deux prismes polariseurs (prismes de Nicol ou de Foucault). Le premier recevant un flux Φ_0 de lumière naturelle fournit un flux $\Phi_1 = \Phi_0/2$ de lumière totalement polarisée dans un plan perpendiculaire à sa section principale; le second joue le rôle d'analyseur en dédoublant le faisceau en deux et ne laissant passer que le faisceau

extraordinaire. Le flux transmis est maximum et égal à $\Phi_1 = \Phi_0/2$ lorsque les sections principales des deux prismes sont parallèles; il y a extinction complète lorsqu'elles sont perpendiculaires : on dit dans le premier cas que *les nicols sont parallèles*, dans le second qu'*ils sont croisés*.

7. Généralité des phénomènes de double réfraction. — Les phénomènes de double réfraction peuvent être produits par tous les cristaux, sauf ceux qui appartiennent au système cubique; mais dans tous les cristaux que l'on peut obtenir en gros échantillons parfaitement transparents, la séparation des deux rayons est beaucoup moins marquée que dans le spath. C'est pour cette raison que le spath d'Islande est à peu près exclusivement employé à la construction des polariseurs.

On emploie pourtant le quartz dans certains appareils. Les cristaux de quartz se présentent sous la forme de prismes hexagonaux, terminés par des pyramides d'aspect plus ou moins irrégulier (fig. 9); ils possèdent,

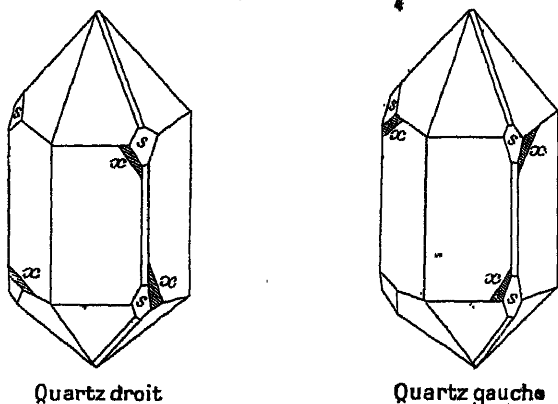


Fig. 9.

comme les cristaux de spath, un axe optique, dont la direction est celle des arêtes du prisme. Si on taille, dans un cristal de quartz, un prisme équilatéral dont les arêtes sont parallèles à l'axe optique, et si on le dispose sur la plate-forme d'un goniomètre, on observe dans la lunette deux images de la fente du collimateur, éclairée en lumière monochromatique : un rayon incident S I de lumière naturelle donne après la traversée du prisme deux rayons inégalement déviés (fig. 10). Leur examen à l'aide d'un nicol permet de reconnaître qu'ils sont polarisés à angle droit; le plus dévié I″ E est un rayon extraordinaire, dont le plan de polarisation est perpendiculaire à l'axe optique; l'autre I′ O est un rayon ordinaire, dont le plan de polarisation est parallèle à l'axe optique. On retrouve ainsi avec le quartz une séparation des rayons analogue à celle que donne le spath, mais elle

est beaucoup moins grande : pour un prisme de 60° au minimum de déviation, l'angle des rayons I″ E n'est que de 47 minutes pour la lumière jaune.

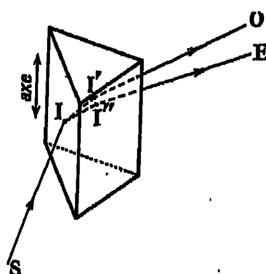


Fig. 10.

Signalons enfin que certains cristaux, dits **cristaux dichroïques,** absorbent inégalement les deux faisceaux polarisés en lesquels ils décomposent un faisceau de lumière naturelle. Le plus employé de ces cristaux est la tourmaline : une lame de tourmaline T, à faces parallèles entre elles et parallèles à l'axe optique (fig. 11), d'une épaisseur de l'ordre du millimètre,

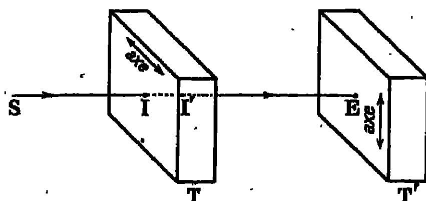


Fig. 11.

absorbe entièrement le faisceau ordinaire. Un faisceau incident S I de lumière naturelle ne fournit après traversée de la lame qu'un faisceau extraordinaire I′ E : la tourmaline constitue un polariseur, dont le plan de polarisation est le plan perpendiculaire à l'axe optique. Une seconde tourmaline T′ disposée sur le faisceau avec son axe optique à 90° du premier (*tourmalines croisées*) (fig. 11) éteint complètement le faisceau; si on la tourne, le faisceau reparaît et l'intensité du faisceau qui a traversé les deux tourmalines est maximum lorsque leurs axes optiques sont parallèles. Malheureusement, les cristaux de tourmaline sont toujours fortement colorés, le plus souvent en vert, et affaiblissent notablement le faisceau extraordinaire lui-même. Tandis que deux nicols parallèles recevant un flux Φ_0 de lumière naturelle transmettent un flux $\Phi_0/2$, deux tourmalines parallèles ne laissent passer qu'un flux beaucoup plus faible. Aussi l'emploi des tourmalines comme polariseurs, bien qu'il soit commode à cause de leur faible épaisseur, n'est-il pas possible dans les polarimètres de précision. Signalons

en passant qu'un cristal dichroïque artificiel, *l'hérapathite* (sulfate d'iodo-quinine), paraît, parce que moins coloré, pouvoir remplacer avantageusement la tourmaline [**41** à **43**].

8. Loi de Malus. — Disposons à la suite l'un de l'autre deux polariseurs quelconques — miroirs sous l'incidence brewstérienne, tourmalines, prismes biréfringents, nicols — et mesurons par les procédés photométriques ordinaires le flux lumineux transmis. Il est maximum lorsque les deux plans de polarisation qui correspondent aux deux polariseurs sont parallèles : soit alors Φ_1 sa valeur, qui est très approximativement égale à $\Phi_0/2$ si les deux polariseurs sont des nicols (§ 6). Faisons tourner le second polariseur — l'analyseur — autour du rayon qu'il reçoit : Malus a montré que, *si les deux plans de polarisation font entre eux un angle quelconque* α, *le flux lumineux* Φ *transmis par le second polariseur est proportionnel au carré du cosinus de cet angle* :

$$\Phi = \Phi_1 \cos^2 \alpha.$$

Si le faisceau est reçu sur un écran dont il éclaire uniformément une surface s, l'éclairement $e = \Phi/s$ varie proportionnellement à $\cos^2\alpha$; s'il provient d'une source lumineuse de surface s et correspond à un angle solide ω, l'éclat apparent $E = \Phi/s\omega$ de la source vue à travers les deux polariseurs varie proportionnellement à $\cos^2\alpha$.

Il existe de nombreux photomètres dans lesquels l'égalité d'éclat des deux plages qu'observe l'œil est réalisée en affaiblissant par l'interposition de deux polariseurs le faisceau qui correspond à la plus lumineuse et en calculant cet affaiblissement par la loi de Malus, à partir de la mesure de l'angle α des sections principales. On trouvera la description de ces appareils, dits *photomètres à polarisation*, dans *Méthodes et instruments de photométrie visuelle*, de M. Fabry (1). Nous signalerons simplement que certains d'entre eux sont construits de façon à fournir toute la précision dont sont susceptibles les mesures photométriques et que, quel que soit le mode d'observation utilisé — observation visuelle, emploi de la photographie ou des cellules photo-électriques — les mesures qu'ils ont permis de réaliser n'ont jamais conduit à des contradictions : le parfait accord de ces mesures entre elles et avec celles que fournissent les autres types de photomètres constitue une vérification expérimentale extrêmement précise, et d'autant plus sûre qu'elle a été plus souvent répétée, de la loi de Malus.

9. Polarisation rotatoire. — Si l'on place entre deux polariseurs P et A à l'extinction une lame Q de quartz à faces parallèles perpendiculaires à l'axe optique, traversée par la lumière dans la direction même de cet axe

(1) Cet ouvrage fera partie de l'*Encyclopédie Photométrique* publiée par la *Revue d'Optique*.

(fig. 12), on constate que la lumière réapparaît; si la source S est une source de lumière monochromatique (flamme de sodium), on peut rétablir l'extinction en tournant l'analyseur d'un certain angle α. La lame de quartz Q a fait tourner d'un angle α le plan de polarisation de la lumière qui le traverse dans la direction de l'axe : on dit qu'elle est douée de **pouvoir rotatoire.** Ce phénomène a été découvert par Arago en 1811 [**44**] et ses lois ont été établies par Biot [**45**].

Il existe deux espèces de quartz, qui ne diffèrent que par le sens de la rotation α. Si, pour une lame mince, l'observateur O qui reçoit le rayon lumineux doit, pour rétablir l'extinction, faire tourner l'analyseur A de gauche à droite (sens de rotation des aiguilles d'une montre, indiqué par la flèche D de la figure 12), on dit que la lame Q est un *quartz droit*; s'il doit

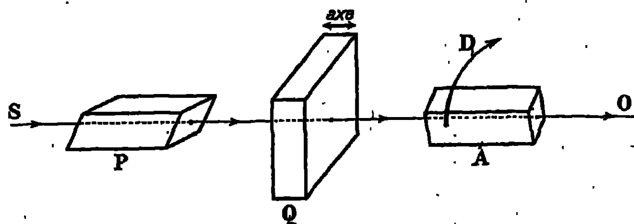


Fig. 12.

e faire tourner de droite à gauche, on dit que c'est un *quartz gauche*. Deux ames de quartz droit et gauche d'épaisseurs égales produisent des rotations ıyant même valeur absolue.

La rotation α produite par une lame de quartz pour une lumière monochromatique donnée est proportionnelle à l'épaisseur de cette lame: elle est de 21°,7 ›ar millimètre pour la lumière jaune du sodium. Elle dépend de la nature de a radiation employée; lorsqu'on emploie les différentes radiations du spectre, on constate qu'elle croît rapidement du rouge au violet: de 13° par nillimètre à l'extrémité rouge du spectre, elle passe à 42° par millimètre , l'extrémité violette. C'est cette variation qui constitue la **dispersion otatoire.** Elle a pour conséquence que, si l'appareil est éclairé en lumière ›lanche, il est impossible d'éteindre simultanément toutes les radiations olorées dont la superposition constitue la lumière blanche : en tournant analyseur, on les éteint successivement, et on fait ainsi apparaître des coloations résultant de la superposition des radiations non éteintes.

Il existe, en dehors du quartz, un grand nombre d'autres cristaux doués u pouvoir rotatoire. Mais la découverte la plus importante de Biot a été elle de l'existence de substances qui produisent également une rotation u plan de polarisation lorsqu'elles sont à l'état liquide ou en dissolution; n les examine alors en les plaçant entre les deux polariseurs P et A dans

un tube T fermé par deux glaces (fig. 13). Elles sont dites des corps *optiqu ment actifs ;* on peut citer parmi les plus importantes l'essence de térében thine, observable à l'état de liquide pur, et le sucre ordinaire, observabl en dissolution; les substances actives sont extrêmement nombreuses, e leur étude a pris une importance capitale en Chimie, tant parce que la me sure des rotations fournit des constantes physiques permettant de carac tériser les corps que parce que le fait même de l'activité optique fourni

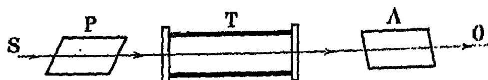


Fig. 13.

des indications sur la structure de la molécule. D'autre part, la rotatio produite par une dissolution d'un corps actif est proportionnelle à sa co centration (**loi de Biot**) : la mesure des rotations fournit donc un procé extrêmement commode de dosage des corps actifs, d'une application con tante dans la pratique industrielle, en particulier dans l'industrie sucrièr

Ce sont ces diverses questions que nous étudierons en détail dans seconde partie de ce livre; la première sera consacrée à l'étude des apparei de mesure des rotations. Notre exposé sera essentiellement expérimental toutefois, afin de nous permettre de le simplifier en employant le langa de la théorie des vibrations lumineuses, nous allons rappeler sommair ment les hypothèses fondamentales de cette théorie.

II. INTERPRÉTATION DES PHÉNOMÈNES DE POLARISATIO PAR LA THÉORIE DES VIBRATIONS LUMINEUSES

10. Généralités sur les vibrations. — On sait qu'il existe en physiq un grand nombre de phénomènes qui sont caractérisés par la variati périodique d'une certaine grandeur, qui prend à l'instant t une valeur rep sentée par la fonction sinusoïdale du temps :

$$s = a \cos(\omega t - \varphi).$$

La quantité s peut représenter le déplacement d'un point d'un pe dule ou d'une lame élastique vibrante, ou d'une corde de piano, ou d'u molécule d'air dans un tuyau sonore; elle peut représenter l'intensité d' courant alternatif, ou le potentiel d'un conducteur chargé par un tel co rant; elle peut encore représenter le champ magnétique et le champ él trique en un point de l'espace qui avoisine ce conducteur. Dans tous cas, on dit qu'il existe une vibration, élastique, acoustique ou électriq

Le cosinus variant entre $+ 1$ et $- 1$, la grandeur s varie entre les

leurs $+a$ et $-a$: la quantité a est dite l'*amplitude* de la vibration. Le cosinus reprend la même valeur lorsque l'angle $\omega t - \varphi$ a augmenté de 2π donc lorsque le temps t a augmenté de $T = 2\pi/\omega$: la durée T est dite la *période* de la vibration, son inverse $\nu = 1/T$, qui représente le nombre de périodes que contient 1 seconde, est dit la *fréquence* de la vibration, Enfin, l'angle φ caractérise ce qu'on appelle la *phase* de la vibration.

Lorsqu'on produit une vibration en un point A d'un milieu élastique, elle s'y propage de proche en proche, par l'effet des actions mutuelles des différents éléments du milieu les uns sur les autres (ondes élastiques ou ondes sonores); il en est de même lorsqu'on produit une vibration électrique en un point d'un milieu diélectrique (ondes électromagnétiques). Dans l'un comme dans l'autre cas, la propagation est caractérisée par l'existence d'une *vitesse de propagation* uniforme v : pour aller du point A au point B, à une distance $AB = x$, la vibration met un temps $\tau = x/v$. La vibration en B reproduit la vibration en A avec un *retard* $\tau = x/v$; si l'équation de la vibration en A est $s_A = a \cos \omega t = a \cos 2\pi t/T$, celle de la vibration en B est :

$$s_B = a \cos \omega (t - \tau) = a \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right),$$

en posant :

$$\lambda = v\, T.$$

La quantité λ s'appelle la **longueur d'onde**; la différence de phase entre les vibrations en A et en B est $\varphi = 2\pi\, x/\lambda$. Les deux vibrations s_A et s_B sont identiques si l'on a $\varphi = 2k\pi$, ou $x = k\lambda$, k étant un nombre entier quelconque : *la longueur d'onde est la plus petite distance de deux points dont les vibrations sont synchrones.*

Les vibrations élastiques ou électriques qui se propagent dans un milieu y transportent de l'énergie. Dans le cas des vibrations mécaniques, cette énergie se manifeste en particulier sous forme d'énergie cinétique; la vitesse u d'une particule est $u = ds/dt = -a\omega \sin(\omega t - \varphi)$; pour une valeur donnée de ω, sa valeur maximum $-a\omega$ est proportionnelle à l'amplitude a, et l'énergie cinétique $mu^2/2$ est proportionnelle au carré a^2 de l'amplitude. Pour les vibrations électriques, cette énergie se manifeste en particulier sous forme d'énergie électrostatique localisée dans le diélectrique, énergie dont la valeur par unité de volume est $\varepsilon E^2/8\pi$: elle est proportionnelle au carré du champ électrique maximum E. *Dans tous les cas, pour un milieu et pour une période donnés, l'énergie contenue dans l'unité de volume est proportionnelle au carré de l'amplitude de la vibration qui s'y propage;* pour simplifier les calculs, nous n'écrirons pas en général le coefficient de proportionnalité, et nous prendrons le carré a^2 de l'amplitude pour mesurer un flux lumineux Φ transporté dans un milieu donné par un faisceau d'étendue donnée.

11. Vibrations lumineuses. — Les phénomènes les plus caractéristiques de la propagation d'une vibration sont les phénomènes d'interférences et de diffraction : les uns et les autres peuvent être observés en Optique, et l'on doit admettre que la lumière est constituée par des *vibrations lumineuses.* Il résulte de ce que nous venons de dire que, *pour un milieu et une radiation donnés, l'énergie reçue par l'unité de surface d'un écran, c'est-à-dire son éclairement, est proportionnelle au carré de l'amplitude de la vibration lumineuse ;* dans les mêmes conditions, le flux lumineux transporté par un faisceau d'étendue donnée est aussi proportionnel au carré de l'amplitude de la vibration en un point donné.

On observe les interférences de la lumière lorsqu'une source ponctuelle S envoie en un point P deux rayons lumineux ayant suivi des chemins différents S A P et S B P, ce qu'on réalise, par exemple, par le dispositif classique des miroirs de Fresnel (fig. 14) : on obtient sur un écran E des franges

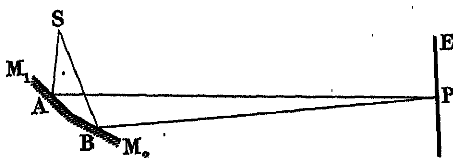


Fig. 14.

alternativement brillantes et obscures. En un point P tel que la *différence de marche* $\delta = SAP - SBP$ soit égale à un nombre entier k de longueurs d'onde, la différence de phase $\varphi = 2\pi\delta/\lambda$ est égale à $2k\pi$, et les deux vibrations $s_1 = a\cos\omega t$ et $s_2 = a\cos(\omega t - 2k\pi)$ apportées par les deux rayons ont même expression algébrique $s_1 = s_2 = a\cos\omega t$; leur superposition fournit une vibration $s = s_1 + s_2 = 2a\cos\omega t$ d'amplitude $2a$, qui correspond à une frange brillante d'éclairement $4a^2$. Si au contraire la différence de marche δ est égale à $k\lambda + \lambda/2$, la différence de phase est $\varphi = 2k\pi + \pi$, et les deux vibrations composantes ont pour expression $s_1 = a\cos\omega t$ et $s_2 = a\cos(\omega t - 2k\pi - \pi) = -a\cos\omega t$: la somme $s = s_1 + s_2$ est identiquement nulle, la vibration résultante est nulle et il y a obscurité.

Les données géométriques qui définissent la position d'un point P de l'écran E permettent de calculer la différence de marche δ qui lui correspond : il est par suite possible de déduire la valeur de la longueur d'onde λ de la mesure de l'écartement des franges. On trouvera dans le livre de M. Fabry : *Les interférences lumineuses*, la description des dispositifs qui permet[illegible] déterminer les longueurs d'onde avec une très grande précision[illegible]lons seulement que ces mesures conduisent à admettre que chacu[illegible] [illegible] radiations monochromatiques en lesquelles le spectroscope décompose la lumière blanche correspond à une valeur bien définie de la longueur d'onde et par suite de la période.

Les longueurs d'onde lumineuses sont de l'ordre d'une fraction de micron ($1\ \mu = 1/1000$ de mm); elles vont en croissant de l'extrémité violette ($\lambda = 0^{\mu},4$) à l'extrémité rouge ($\lambda = 0^{\mu},75$) du spectre visible. Rappelons aussi que certaines flammes colorées, telles que la flamme jaune du sodium, donnent des lumières monochromatiques : leur spectre se réduit à une raie brillante; pour la flamme du sodium, cette raie est la raie D, dont la longueur d'onde est $\lambda = 0^{\mu},589$. Pour simplifier l'écriture, on exprime généralement les longueurs d'onde avec une unité plus petite que le micron : on emploie souvent le millième de micron, ou *millimicron* ($\lambda_D = 589\ m\mu$); en spectroscopie, on a adopté universellement le dix-millième de micron (10^{-8} centimètres), qu'on appelle **angström** : la raie D est en réalité une raie double, formée de deux composantes très rapprochées, de longueurs d'onde 5890 et 5896 Å.

La vitesse de la lumière étant très grande ($v = 300\,000$ km/sec $=$ $= 3.10^{10}$ cm/sec) et les longueurs d'onde très faibles ($\lambda = 0^{\mu},6 = 6.10^{-5}$ cm pour l'orangé), les périodes des vibrations lumineuses sont très courtes : pour l'orangé on a $T = \lambda/v = 2.10^{-15}$; il y a par seconde $\nu = 1/T =$ $= 5.10^{14} = 500\,000$ milliards de vibrations. L'expérience des vibrations mécaniques et acoustiques montre qu'il n'y a pas d'oscillations qui puissent durer plus de 1 million de périodes sans s'amortir et s'arrêter : on est ainsi conduit à admettre que l'oscillation qui produit la lumière doit être relancée des millions ou des centaines de millions de fois par seconde, comme les vibrations d'une corde qu'attaque un archet sont relancées à chaque instant par l'action de l'archet.

Chaque fois que la vibration est relancée, son amplitude et sa phase subissent un changement brusque; pour deux sources différentes ou pour deux points différents d'une source étendue, ces changements sont sans relation entre eux, et la différence de phase des deux vibrations émises par ces deux points subit des variations brusques et absolument irrégulières plusieurs millions de fois par seconde : on dit que les deux points forment des *sources incohérentes*. Les vibrations qu'ils émettent donnent à chaque instant des phénomènes d'interférences parfaitement définis, mais qui se modifient plusieurs millions de fois par seconde, c'est-à-dire bien avant qu'on ait eu le temps de les observer ou de les enregistrer; on comprendra ainsi pourquoi les interférences lumineuses ne sont observables qu'à la condition d'employer une source unique, dont les rayons sont séparés en deux groupes qu'un dispositif convenable permet de superposer.

12. Propagation des vibrations lumineuses. — Les vibrations produites en un point d'un milieu isotrope par une source ponctuelle se propagent avec des vitesses égales dans toutes les directions, et les vibrations émises à l'instant t sont arrivées à l'instant $t' = t + \tau$ sur toute la surface d'une sphère

Σ (fig. 15) de rayon S A $= v\,\tau$. Les vibrations se propagent de proche en proche dans le milieu : les points A, B,... de la sphère Σ deviennent à leur tour des sources, et émettent des vibrations qui parviennent à l'instant $t' + \tau'$ sur des sphères Σ_A, Σ_B,... de rayons égaux AA$' =$ BB$' = ... = v\tau'$.

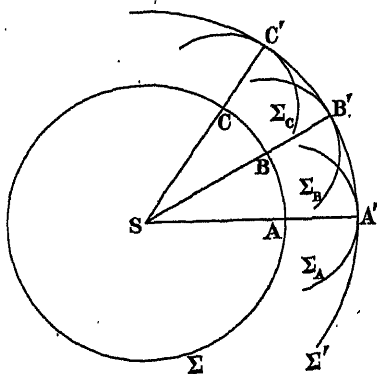


Fig. 15.

Le lieu des points atteints à l'instant $t' + \tau' = t + (\tau + \tau')$ par les vibrations issues de S est la surface Σ' enveloppe des sphères Σ_A, Σ_B,... : c'est une nouvelle sphère de rayon S A$' =$ SA $+$ AA$' = v\,(\tau + \tau')$.

L'une des sphères Σ, Σ',... de centre S représente le lieu des points atteints au même instant par les vibrations issues de S, ou plus exactement le lieu des points où ces vibrations ont même phase. On les appelle des **surfaces d'onde,** et on dit que les vibrations de S se propagent par *ondes sphériques.* Si la source S est située très loin, les portions observables de ces sphères peuvent être assimilées à des plans : on dit qu'on a propagation d'une *onde plane* (fig. 16).

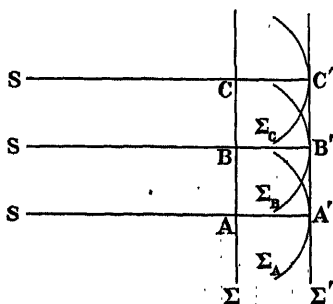


Fig. 16.

Un point A$'$ reçoit toutes les vibrations émises par les sources intermédiaires A, B, C... ; mais elles y parviennent après avoir parcouru des trajets A A$'$, B A$'$, CA$'$,... de longueurs différentes, donc avec des phases différentes.

Fresnel a montré que, par suite des phénomènes d'interférences, toutes ces vibrations se détruisent, et que l'effet résultant en A′ provient seulement des sources intermédiaires placées au voisinage immédiat du point A, centre de l'onde élémentaire Σ_A tangente en A′ à l'onde résultante Σ' : l'énergie transportée en A′ par les vibrations s'est propagée suivant le *rayon* S A A′. La théorie des ondulations est ainsi susceptible d'expliquer la propagation rectiligne de la lumière : les éléments géométriques fondamentaux y sont les surfaces d'onde, les rayons lumineux rectilignes y apparaissent comme les trajectoires de l'énergie, et sont définis dans un milieu isotrope comme les normales aux surfaces d'onde.

Si on limite par un écran opaque E percé d'une petite ouverture O la partie utile de l'onde Σ (fig. 17), les phénomènes d'interférences invoqués

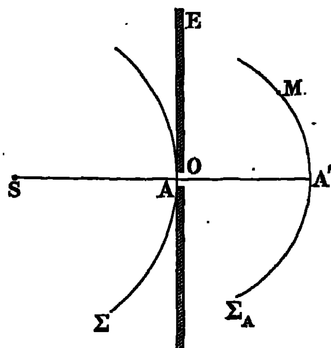


Fig. 17.

par Fresnel pour expliquer la propagation rectiligne ne peuvent plus se produire : tous les points M situés au delà de l'ouverture O reçoivent de la lumière, cette ouverture se comporte comme une source lumineuse émettant des ondes sphériques; ce sont les phénomènes de **diffraction,** dont on obtient une représentation matérielle en examinant la propagation des rides à la surface d'un liquide : en recevant sur un obstacle E percé d'une ouverture O les rides circulaires provenant d'un centre d'ébranlement S, on observe de l'autre côté de l'obstacle des rides circulaires de centre O.

Les interférences entre les vibrations issues des différents points de l'ouverture O peuvent se produire dès que les dimensions de cette ouverture deviennent plus grandes que la longueur d'onde des vibrations utilisées. Dans le cas des vibrations lumineuses, il faut des ouvertures de l'ordre du micron pour que la lumière diffractée soit visible dans une direction O M faisant un angle de quelques degrés avec la direction O A′ de propagation rectiligne. Les ouvertures qui limitent les faisceaux lumineux employés dans les instruments d'optique, et en particulier dans les polarimètres, sont toujours beaucoup plus larges; les phénomènes de diffraction ne modifient

l'éclairement des images que sur leur bord; avec des diaphragmes de l'ordre du centimètre, les franges de diffraction qui se forment autour des images ne peuvent être perçues que si on les examine avec des oculaires d'un grossissement supérieur à celui qu'on utilise normalement.

13. Construction d'Huygens. — La construction des ondes enveloppes peut être utilisée pour étudier la formation de l'onde réfractée à la surface de séparation de deux milieux transparents caractérisés par des valeurs v_1 et v_2 de la vitesse de propagation. Étudions le cas de la réfraction, par une surface plane S, d'une onde incidente plane Σ_1, correspondant à un faisceau de rayons parallèles A_0A_1, B_0B_1 (fig. 18); désignons par i_1 l'angle

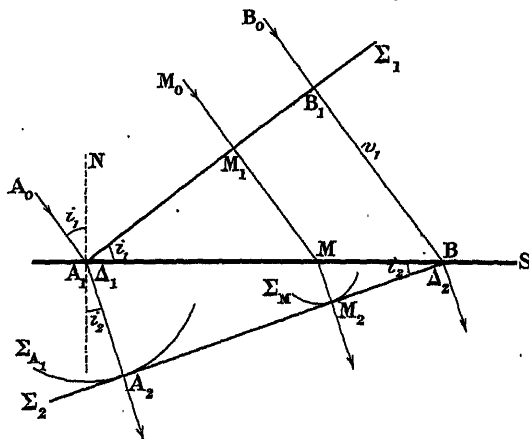


Fig. 18.

d'incidence A_0A_1N, qui est égal à l'angle des deux plans Σ_1 et S; cherchons la surface d'onde Σ_2 où est arrivée, au bout d'un temps égal à l'unité, la vibration partie de Σ_1 à l'instant o. Nous en obtenons d'abord les points particuliers B situés dans le plan S en prenant ceux des rayons dont la longueur B_1B comprise entre les surfaces Σ_1 et S est précisément égale à v_1 : cette condition détermine sur la surface de séparation S une droite Δ_2, perpendiculaire au plan d'incidence; soit l la distance A_1B de la droite Δ_2 à la droite parallèle Δ_1, intersection des plans Σ_1 et S : on a, dans le triangle A_1BB_1, $l \sin i_1 = v_1$.

Considérons un rayon M_0M_1, qui rencontre la surface S en un point M, à des distances $MB = x$ de la droite Δ_2 et $A_1M = l - x$ de la droite Δ_1. La longueur M_1M est égale à $(l - x) \sin i_1 = v_1 - x \sin i_1$; la vibration, partie de M_1 à l'instant o, arrive en M à l'instant $t = 1 - x \sin i_1/v_1$; le point M, considéré comme source intermédiaire, émet des vibrations qui ont arrivées à l'instant 1 aux différents points d'une sphère Σ_M de rayon

$MM_2 = v_2 (1 - t) = v_2 x \sin i_1/v_1$. Menons par la droite Δ_2 le plan Σ_2 tangent à cette sphère; soit M_2 le point de contact; l'angle i_2 de ce plan et de la surface Σ est donné par la relation :

$$\sin i_2 = \frac{MM_2}{BM} = \frac{v_2 x \sin i_1}{v_1 x} = \frac{v_2}{v_1} \sin i_1.$$

Il est indépendant de x : le plan Σ_2 est donc l'enveloppe de toutes les sphères Σ_M, c'est la surface d'onde cherchée. Les rayons réfractés sont les normales à ce plan : le plan Σ_2, qui contient la droite Δ_2, est normal au plan d'incidence, les rayons réfractés sont dans le plan d'incidence, et les angles i_2 et i_1 de réfraction et d'incidence sont liés entre eux par la relation $\sin i_2/\sin i_1 = v_2/v_1$. La théorie des ondulations permet donc de retrouver les lois de Descartes; elle montre de plus que *l'indice $n = \sin i_1/\sin i_2$ du second milieu par rapport au premier est égal au rapport des vitesses v_1/v_2 de la lumière dans ces deux milieux. L'indice absolu d'un milieu transparent est égal au rapport c/v de la vitesse c dans le vide à la vitesse dans ce milieu.*

La construction que nous venons d'indiquer peut être utilisée effectivement pour tracer le rayon réfracté correspondant à un rayon incident donné. On la réduira à sa forme la plus simple en employant l'onde Σ_{A_1} de centre A_1, et en remplaçant le plan Σ_1 par le plan parallèle Σ'_1 passant par la droite Δ_2; on arrive ainsi aux règles suivantes (fig. 19). Étant donné

Fig. 19.

un rayon incident A_0A_1, on trace les deux surfaces d'onde Σ_{A_1} et Σ_{A_2} correspondant au bout d'un temps égal à l'unité à des vibrations issues de A_1, et supposées se propager, la première dans le premier milieu, la seconde dans le second milieu; pour des milieux isotropes, ce sont des sphères de rayons v_1 et v_2. On mène le plan Σ'_1 tangent à la surface Σ_{A_1} au point A'_1 où le prolongement du rayon incident la rencontre; par la droite Δ_2 d'in-

tersection de ce plan et du plan S on mène le plan Σ_2 tangent à la surface Σ_{A_2} en un point A_2 : le rayon réfracté est $A_1 A_2$.

La période d'une vibration n'est pas modifiée par son passage d'un milieu dans un autre : il en résulte que sa longueur d'onde $\lambda = v$ T varie proportionnellement à la vitesse de propagation. Lorsqu'on veut caractériser la place d'une vibration lumineuse dans le spectre, on se donne la valeur non pas de sa période, mais de sa longueur d'onde : *c'est toujours de la longueur d'onde* $\lambda = c$ T *dans le vide qu'il s'agit.* Si la vibration est étudiée dans un milieu d'indice n, où la vitesse de propagation est $v = c/n$, la longueur d'onde réelle n'est pas λ, mais $\lambda' = v\ \mathrm{T} = c\mathrm{T}/n = \lambda/n$. Un parcours e dans ce milieu produit une différence de phase :

$$\varphi = \frac{2\pi e}{\lambda'} = \frac{2\pi n e}{\lambda}.$$

C'est cette formule qu'on applique constamment en Optique physique, soit qu'on calcule effectivement les différences de phase φ, soit qu'on calcule les différences de **chemins optiques** : un parcours e dans le milieu d'indice n produit le même retard qu'un parcours $n\,e$ dans le vide, et c'est cette longueur ne qu'on appelle le chemin optique.

14. Transversalité des vibrations lumineuses. — Les notions fondamentales que nous venons de rappeler suffisent à interpréter la plupart des phénomènes d'interférence et de diffraction, sans qu'il soit nécessaire de préciser quelle est la nature de la grandeur représentée par l'équation $s = a \cos(\omega t - \lambda)$ de la vibration lumineuse. Les raisonnements indiqués restent valables, que cette grandeur soit une grandeur scalaire, comme la pression en un point d'un milieu où se propagent des vibrations sonores, une grandeur vectorielle dirigée suivant la direction même de propagation de la vibration, comme le déplacement d'une molécule d'air dans un tuyau sonore, ou une grandeur vectorielle normale à la direction de propagation, comme le déplacement d'un point d'une corde vibrante.

L'existence de la lumière polarisée nous apprend qu'il existe des rayons lumineux dont la symétrie n'est pas la symétrie de révolution; la variable lumineuse qui leur correspond ne peut pas être une grandeur scalaire ou une grandeur vectorielle longitudinale, car la réflexion d'une telle vibration sur un miroir ne pourrait pas dépendre de l'azimut du plan d'incidence. Le vecteur qui la représente ne peut même pas avoir de composante longitudinale, car cette composante donnerait, dans la vibration réfléchie, une composante dont l'intensité ne dépendrait pas de l'azimut du miroir, et il serait impossible de réaliser l'extinction complète. Il en est d'ailleurs de même de la grandeur vectorielle que représente la variable lumineuse relative au rayon de lumière naturelle que reçoit le polariseur,

car une composante longitudinale de cette grandeur donnerait nécessairement dans la vibration polarisée une composante indépendante de l'azimut du polariseur.

La grandeur à variation sinusoïdale qui représente une vibration monochromatique est donc, dans un milieu isotrope, une grandeur vectorielle toujours perpendiculaire au rayon lumineux, c'est-à-dire toujours située dans le plan d'onde : les vibrations lumineuses sont des vibrations transversales. Nous admettrons que *la vibration qui correspond à un rayon complètement polarisé est une* **vibration rectiligne,** c'est-à-dire que la quantité s qui représente la vibration lumineuse est un vecteur, que nous appellerons le *vecteur lumineux*, dont la direction est fixe dans le plan d'onde, et dont la grandeur varie, pour une radiation monochromatique, suivant la loi sinusoïdale $s = a \cos (\omega t - \varphi)$.

Fresnel admettait que ce vecteur représentait le déplacement des molécules d'un milieu spécial, l'*éther lumineux*; aujourd'hui, on admet que les ondes lumineuses sont des ondes électromagnétiques, et que le vecteur de Fresnel n'est autre que le champ électrique alternatif qui existe en un point de l'onde; cette conception elle-même devra peut-être être modifiée dans l'avenir, pour permettre de grouper dans une même théorie les phénomènes de l'Optique ondulatoire et ceux auxquels s'applique la théorie des quanta. Il n'en est pas moins certain qu'il sera nécessaire de conserver, pour l'interprétation des phénomènes d'interférences et de polarisation, la notion du vecteur de Fresnel : nous la considérerons comme une notion purement expérimentale; les raisonnements et les calculs pour lesquels nous l'emploierons sont valables aussi bien dans la théorie mécanique de Fresnel que dans la théorie électromagnétique de Maxwell; ils suivent de si près l'expérience qu'il est certain qu'ils conserveront la même validité dans toutes les théories qu'on pourra proposer.

15. Vibration lumineuse et plan de polarisation. — Le faisceau lumineux fourni par un polariseur admet évidemment le plan de polarisation comme plan de symétrie (§ 2) : il doit en être de même de la direction de vibration correspondante. La direction du vecteur lumineux est donc, soit la direction de la normale au plan de polarisation, soit la direction de l'intersection du plan d'onde avec le plan de polarisation. Nous allons indiquer le principe d'une expérience qui permet de décider quelle est celle de ces deux directions perpendiculaires qu'il faut attribuer au vecteur lumineux.

Recevons, sur un miroir de verre plan M, un faisceau de rayons lumineux parallèles SI, S'I' tombant sous une incidence de 45°; supposons qu'il soit polarisé de telle sorte que la direction de la vibration soit la direction X perpendiculaire au plan d'incidence (fig. 20) : par raison de symétrie,

la vibration X′ correspondant aux rayons réfléchis IR, I′R′ est aussi perpendiculaire à ce plan. En un point P se coupent un rayon incident S′I′ et un rayon réfléchi I R : la vibration lumineuse y est la résultante des deux

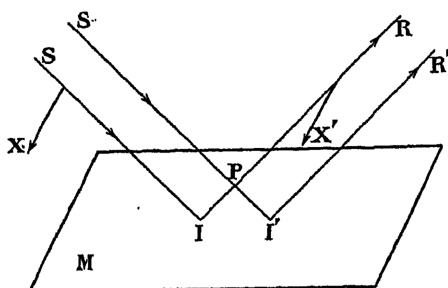


Fig. 20.

vibrations parallèles X et X′, et on peut observer des phénomènes d'interférences. Supposons au contraire que l'état de polarisation du faisceau incident soit tel que la vibration incidente ait pour direction la direction Y située dans le plan d'incidence (fig. 21) : par raison de symétrie, la vibration Y′

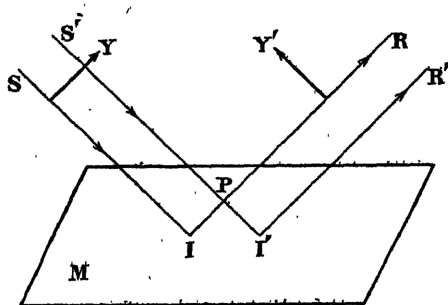


Fig. 21.

réfléchie est aussi dans ce plan; mais, à cause de la transversalité des vibrations, les directions Y et Y′, perpendiculaires aux rayons S I et I R, sont rectangulaires. La vibration en P est la résultante géométrique de deux vibrations rectangulaires : on démontre que l'énergie qui lui correspond ne dépend pas de la différence de phase entre les vibrations composantes (1), et par suite qu'il ne peut pas y avoir de phénomènes d'interférences.

L'expérience a été réalisée par Wiener [**46**] : les interférences sont parfaitement nettes quand le plan de polarisation est le plan d'incidence,

(1) Cette démonstration repose simplement sur le fait que la grandeur c du vecteur résultant de l'addition géométrique de deux vecteurs rectangulaires de grandeurs a et b est donnée par la relation $c^2 = a^2 + b^2$; les énergies étant proportionnelles aux carrés des grandeurs des vecteurs vibrants, l'énergie correspondant à la vibration c est égale à chaque instant à la somme des énergies correspondant aux vibrations a et b.

elles disparaissent complètement quand il lui est perpendiculaire. Il en résulte que la vibration a la direction X quand le plan de polarisation est le plan d'incidence, autrement dit que l'on doit admettre que *le vecteur lumineux, ou vecteur de Fresnel, est perpendiculaire au plan de polarisation.*

Il est généralement plus commode, pour l'étude des propriétés de la lumière polarisée, de définir l'état de polarisation en donnant la direction de la vibration qu'en donnant la direction du plan de polarisation; nous caractériserons donc le plus souvent un rayon Oz de lumière polarisée (fig. 22)

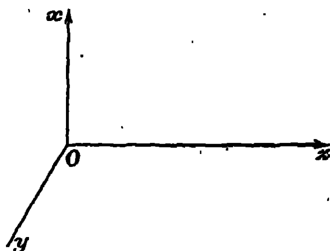


Fig. 22.

par la direction Ox de la vibration lumineuse. Il revient au même de le caractériser par le **plan de vibration**, qui est le plan $x\,O\,z$ contenant la direction du rayon et la direction de la vibration : la vibration est alors l'intersection de ce plan et du plan d'onde $x\,Oy$; dans un milieu isotrope, c'est la droite du plan de vibration perpendiculaire au rayon. Le plan de polarisation est, dans tous les cas, le plan $y\,O\,z$ perpendiculaire au plan de vibration. Dans un milieu isotrope, il est perpendiculaire à la direction $O\,x$ de la vibration.

De même, nous caractériserons un polariseur par la direction de la vibration qu'il fournit : en traduisant dans ce langage les faits expérimentaux décrits dans la première partie de ce chapitre, nous dirons que *la polarisation par réflexion sous l'incidence brewstérienne fournit une vibration lumineuse perpendiculaire au plan d'incidence et parallèle, par conséquent, à la surface réfléchissante.* La transmission par un prisme biréfringent fournit une vibration ordinaire perpendiculaire au plan de section principale du cristal, une vibration extraordinaire parallèle à ce plan. *Un nicol fournit une vibration située dans le plan de section principale : le plan de vibration est le plan qui contient la petite diagonale de la face d'entrée.*

De même encore, nous dirons qu'une substance douée de pouvoir rotatoire fait tourner de l'angle α, que nous avons défini au paragraphe 9, la vibration lumineuse qu'elle reçoit. Cette rotation s'effectue dans le plan perpendiculaire au rayon lumineux; elle est droite si elle a lieu, pour l'observateur qui reçoit le faisceau, dans le sens de rotation des aiguilles d'une montre, gauche si elle a lieu en sens inverse.

16. Loi de Malus. — Soit un rayon lumineux qui traverse successivement deux polariseurs, dont les plans de polarisation font entre eux l'angle α; les directions des vibrations que laissent passer les deux polariseurs sont deux directions O P et O A du plan d'onde (fig. 23), qui font

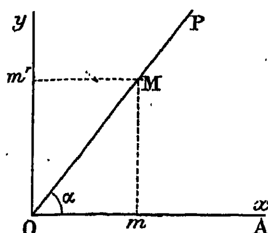


Fig. 23.

entre elles le même angle α que les plans de polarisation auxquels elles sont perpendiculaires. La vibration fournie par le polariseur a pour direction O P, autrement dit la variable lumineuse qui lui correspond est représentée par un vecteur O M dont la direction est toujours O P, et dont la grandeur à l'instant t est donnée par une expression de la forme $s = A \cos(\omega t - \varphi)$. Le vecteur O M peut être considéré comme la résultante de deux vecteurs Om et Om', dont les directions Ox et Oy sont la direction O A et la direction perpendiculaire, et dont les grandeurs à l'instant t sont :

$$x = s \cos\alpha = A \cos\alpha \cos(\omega t - \varphi) \quad y = s \sin\alpha = A \sin\alpha \cos(\omega t - \varphi)$$

Si la vibration y existait seule, elle serait complètement arrêtée par l'analyseur : il est naturel d'admettre que l'analyseur recevant la vibration s, somme géométrique des deux vibrations x et y, transmet la même vibration que si la vibration incidente x existait seule. Si l'on tourne l'analyseur, c'est-à-dire si l'on fait varier l'angle α sans modifier l'amplitude A de la vibration s, l'amplitude $A \cos\alpha$ de la vibration x que reçoit l'analyseur varie proportionnellement à $\cos\alpha$: il en est de même de l'amplitude transmise, et le flux lumineux transmis, proportionnel au carré de l'amplitude, varie comme le carré de $\cos\alpha$. *Ainsi la loi de Malus apparaît, dans l'hypothèse des vibrations transversales, comme une conséquence des règles générales d'addition des vecteurs.*

Le flux transporté par la vibration s est, en désignant par C une constante de proportionnalité qui dépend de la couleur de la radiation et de l'étendue du faisceau utilisé, $\Phi_1 = CA^2$; à la vibration x reçue par l'analyseur correspond le flux $C A^2 \cos^2\alpha = \Phi_1 \cos^2\alpha$; le flux transmis est :

$$\Phi = k\, \Phi_1 \cos^2\alpha,$$

le coefficient k ne dépendant que de la nature de l'analyseur : pour un miroir

sous l'incidence brewstérienne ou une tourmaline, il est très inférieur à l'unité; pour un nicol, il est pratiquement égal à l'unité (cf. § 6).

Si l'on emploie comme analyseur un prisme biréfringent dont la section principale contient la direction Ox, on obtient deux faisceaux émergents, un faisceau extraordinaire dont les vibrations sont dirigées suivant Ox, un faisceau ordinaire dont les vibrations sont dirigées suivant Oy. On peut admettre que les pertes de lumière par réflexion sont négligeables, et que les amplitudes transmises sont précisément les amplitudes A cos α et A sin α des vibrations incidentes x et y. Les flux lumineux transportés par les faisceaux transmis sont donc :

$$\Phi_e = CA^2 \cos^2\alpha = \Phi_1 \cos^2\alpha \quad \Phi_o = CA^2 \sin^2\alpha = \Phi_1 \sin^2\alpha;$$

leur somme, $\Phi_e + \Phi_o$, est égale au flux Φ_1, apporté par le faisceau incident.

17. Constitution de la lumière naturelle monochromatique. — Un faisceau de lumière naturelle monochromatique est constitué par des vibrations transversales (§ 14), présentant en apparence la symétrie de révolution par rapport à la direction de propagation. Mais, d'autre part, la possibilité d'obtenir des interférences avec des différences de marche de l'o.dre de plusieurs centaines de milliers de longueurs d'onde montre que la vibration monochromatique est parfaitement périodique : la projection Om, sur un axe Ox quelconque, du vecteur OM qui représente la variable lumineuse varie en fonction du temps suivant une loi sinusoïdale, et il en est de même de la projection Om' sur un axe Oy perpendiculaire. Ces deux projections sont donc représentées par des expressions de la forme :

$$x = a \cos(\omega t - \varphi) \qquad y = b \cos(\omega t - \psi).$$

Ce sont là les coordonnées de l'extrémité M du vecteur lumineux; l'élimination de t entre ces deux expressions fournit l'équation de la trajectoire de ce point M, rapportée aux axes Ox, Oy. Il est facile de montrer que cette trajectoire est une ellipse (cf. § 88) : la vibration monochromatique la plus générale est une vibration elliptique.

Une telle vibration ne présente pas la symétrie de révolution qui caractérise la lumière naturelle. Mais on admet (§ 11) que la vibration lumineuse doit être relancée plusieurs centaines de millions de fois pendant la durée de nos observations les plus courtes : il suffit pour rétablir la symétrie demandée de supposer qu'elle est relancée chaque fois suivant une ellipse différente. *La lumière naturelle monochromatique est pratiquement constituée par des vibrations elliptiques ayant toutes les orientations et toutes les formes possibles.* A un instant donné, les deux composantes $x = a \cos(\omega t - \varphi)$ et $y = b \cos(\omega t - \psi)$ sont parfaitement définies : mais les amplitudes a et b et les phases φ et ψ changent subitement de valeur plusieurs centaines

de millions de fois par seconde, ces changements étant indépendants les uns des autres. *La lumière naturelle peut être considérée comme résultant de la composition de deux vibrations rectangulaires* **incohérentes.**

La vibration x transporte, à un instant donné, un flux égal, à une constante près, à a^2; le flux mesurable est la moyenne A^2 de toutes les valeurs de a^2 qui se succèdent avec une extrême rapidité. De même, le flux transporté par la vibration y est égal à la moyenne de toutes les valeurs de b^2, et cette moyenne est aussi égale à A^2, d'après les hypothèses faites. Quant à la vibration elliptique, elle transporte, à un instant donné, un flux égal à la somme $a^2 + b^2$. des flux transportés par les vibrations rectangu-

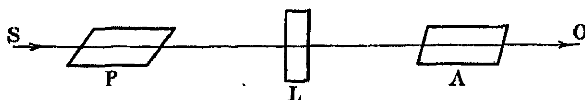


Fig. 24.

laires qui le composent, quelle que soit leur différence de phase (§ 15) : le flux observable est donc $\Phi_0 = 2A^2$. Un prisme biréfringent divise la lumière en deux faisceaux dans lesquels les composantes x et y sont séparées, et qui transportent des flux égaux entre eux : $\Phi_1 = A^2 = \Phi_0/2$ (cf. § 6).

Si l'on superpose ces deux faisceaux, ils ne sont pas susceptibles d'interférer, pour deux raisons : d'abord leurs vibrations sont rectangulaires et l'éclairement résultant de leur superposition ne dépend pas de la différence de phase; ensuite leurs vibrations sont incohérentes, et cette différence de phase, parfaitement définie à chaque instant, change plusieurs

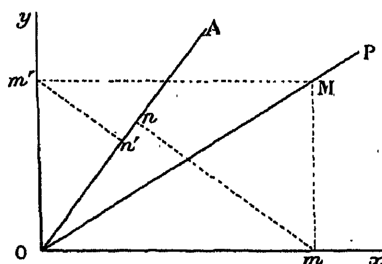


Fig. 25.

centaines de millions de fois pendant la durée d'une observation. Pour obtenir des phénomènes d'interférences, il est nécessaire de disposer après la lame biréfringente L un analyseur A (fig. 24), de manière à ne prendre des vibrations x et y que des composantes On, On' parallèles (fig. 25); mais il est aussi nécessaire de disposer avant elle un polariseur P, de façon qu'elle reçoive une vibration $s = A \cos (\omega t - \varphi)$ d'orientation fixe, et qu'elle fournisse deux vibrations cohérentes :

$$x = A \cos \alpha \cos (\omega t - \varphi) \quad y = A \sin \alpha \cos (\omega t - \varphi).$$

dont la phase et l'amplitude varient simultanément chaque fois que A et φ subissent une variation brusque.

Ce sont là les lois qui ont été établies expérimentalement par Fresnel et Arago [47] : *les expériences de Fresnel et Arago, comme toutes les autres expériences sur les interférences de la lumière polarisée, s'interprètent parfaitement par l'hypothèse que nous avons faite sur la nature de la lumière naturelle.*

CHAPITRE II

LES PRISMES POLARISEURS

I — *PROPAGATION DE LA LUMIÈRE DANS UN CRISTAL UNIAXE*

18. Surface d'onde. — Propagation d'une onde plane. — Nous avons expliqué (§ 12) la propagation des vibrations lumineuses dans un milieu isotrope en admettant que les vibrations provenant d'un point S avaient même phase en tous les points d'une sphère Σ de centre S, autrement dit qu'elles se propageaient avec la même vitesse dans toutes les directions. Il n'en est plus de même dans un milieu cristallisé, et la surface d'onde Σ n'y est plus une sphère; l'existence de la biréfringence conduit d'ailleurs à admettre qu'elle se compose de deux nappes distinctes. Nous n'étudierons sa forme que pour les cristaux dits **cristaux uniaxes**, où les phénomènes optiques présentent la symétrie de révolution par rapport à un axe; le spath et le quartz appartiennent à ce type et la surface d'onde Σ y est de révolution autour de l'axe optique défini aux paragraphes 5 et 7 : *elle se décompose en deux surfaces distinctes, une sphère Σ_0 et un ellipsoïde de révolution Σ_e; ces deux surfaces sont tangentes aux deux sommets* AA′ *de l'ellipsoïde situés sur l'axe optique*. Cette propriété a été établie par Huygens [**39**] pour le spath d'Islande : dans ce cristal la sphère est inscrite à l'intérieur de l'ellipsoïde (fig. 26).

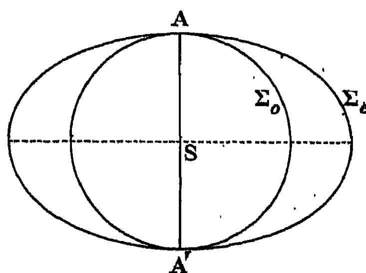


Fig. 26.

Considérons une onde plane P à l'intérieur du cristal (fig. 27) : tous les points S_1, S_2,... du plan d'onde P se comportent comme des sources synchrones (§ 12), et les vibrations qu'ils émettent sont arrivées au bout d'un temps égal à l'unité sur une série de surfaces d'onde Σ_1, Σ_2,... ; le nouveau plan d'onde

est alors le plan tangent commun à toutes ces surfaces; mais comme chacune d'elles présente deux nappes, il y a deux plans tangents parallèles P_o et P_e. *Il peut se propager à l'intérieur du cristal deux ondes planes distinctes, parallèles entre elles, avec des vitesses de propagation différentes,* représentées sur la figure par les longueurs HK_o et HK_e. L'onde P_o est tangente aux sphères Σ_o : sa vitesse de propagation $v_o = HK_o$ est indépendante de son orientation par rapport à l'axe optique AA′ : c'est l'*onde ordinaire*; entre deux plans d'onde séparés par une distance e, la durée de propagation est

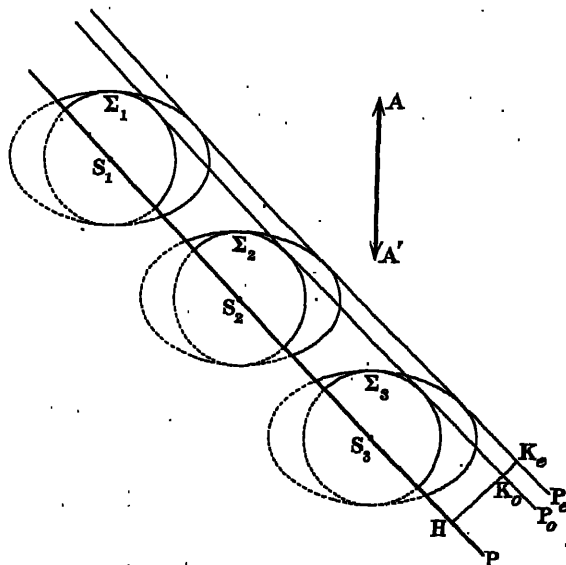


Fig. 27.

$/v_o$; elle correspondrait dans le vide à une distance parcourue $e\,c/v_o = n_o e$:
a quantité $n_o = c/v_o$ s'appelle l'**indice ordinaire** du cristal. Au contraire,
a vitesse de propagation $v = HK_e$ de l'*onde extraordinaire* P_e dépend de
on orientation par rapport à l'axe optique; il en est de même du retard
ıtroduit par le parcours e, qui correspondrait dans le vide à un parcours
$c/v = n\,e$; la quantité $n = c/v$ est l'*indice extraordinaire* du cristal
our l'onde P_e.

Si l'onde P est perpendiculaire à l'axe optique (fig. 28), les deux ondes
$_o$ et P_e sont confondues, et l'indice extraordinaire est égal à l'indice ordiaire; le cristal se comporte pour l'onde P comme un corps isotrope. Pour
s autres orientations de l'onde P, la vitesse extraordinaire v, dans le cas
u spath, est plus grande que la vitesse ordinaire, l'indice extraordinaire n
st plus petit que l'indice ordinaire. La différence $n_o - n$ croît à mesure
ue la normale à l'onde s'écarte de l'axe; elle est maximum quand l'onde
est parallèle à l'axe. Dans ce cas (fig. 29), la vitesse $v_e = HK_e$ corres-

pond au rayon équatorial de l'ellipsoïde, et l'indice correspondant, $n_e = c/v_e$, est dit l'**indice extraordinaire principal**; pour le spath et pour la raie D, on a :

$$n_o = 1{,}6584, \quad n_e = 1{,}4864, \quad n_o - n_e = 0{,}1720.$$

Les deux ondes planes P_o et P_e correspondent aux deux faisceaux lumineux étudiés expérimentalement aux paragraphes 5 et 6 : *elles sont pola-*

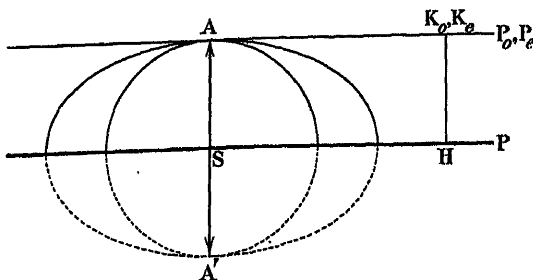


Fig. 28.

risées à angle droit. La vibration transportée par l'onde ordinaire est perpendiculaire au plan de section principale : sa direction est celle de la droite V_o du plan d'onde perpendiculaire à l'axe optique A A' (fig. 30). La vibration transportée par l'onde extraordinaire est située dans le plan

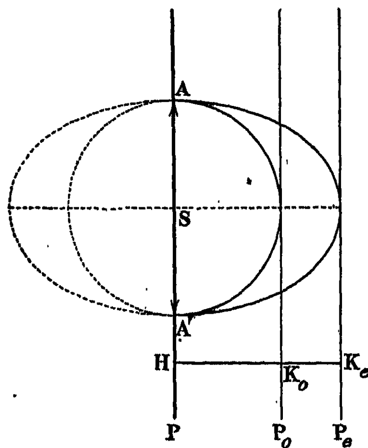


Fig. 29.

de section principale : sa direction est celle de la droite V_e, projection de l'axe A A' sur le plan d'onde P.

Les lois de la propagation des ondes sont analogues pour tous les cristaux uniaxes, avec la différence que pour certains d'entre eux, et en par-

ticulier pour le quartz, l'ellipsoïde de révolution est allongé et situé à

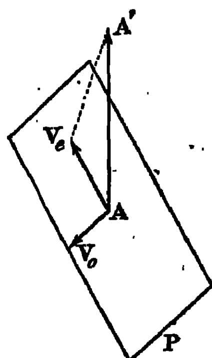


Fig. 30.

'intérieur de la sphère (fig. 31) : l'indice extraordinaire est alors supérieur ı l'indice ordinaire. Pour le quartz et pour la raie D, on a :

$$n_o = 1,5442, \quad n_e = 1,5533, \quad n_e - n_o = 0,0091.$$

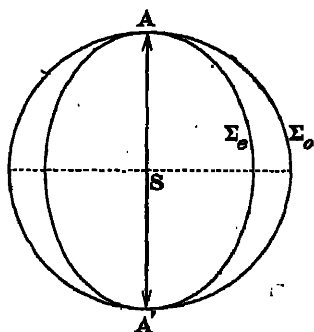


Fig. 31.

Les phénomènes sont plus compliqués dans le cas des cristaux, dits **ristaux biaxes,** qui ne présentent pas un axe de symétrie de révolution .u point de vue optique. Mais, dans tous les cas, on retrouve le même fait ondamental : *une onde plane qui se propage dans le cristal s'y sépare en 'eux ondes distinctes, transportant avec des vitesses v' et v'' différentes deux ibrations rectilignes rectangulaires.* Aux vitesses v' et v'' correspondent .es indices n' et n'' différents: *la traversée d'une lame cristalline d'épaisseur fait subir aux deux vibrations des retards différents $n'e$ et $n''e$, elle introduit ntre elles une différence de marche $(n' - n'')e$.*

19. Rayon lumineux. — Nous avons vu dans le cas du milieu isotrope que l'énergie lumineuse s'y propage suivant des trajectoires recti-

lignes, les rayons lumineux; le rayon lumineux qui passe par un point I du plan d'onde P est défini par le point M de contact avec son enveloppe de la surface d'onde de centre I. Dans le cas du spath (fig. 32), on a deux

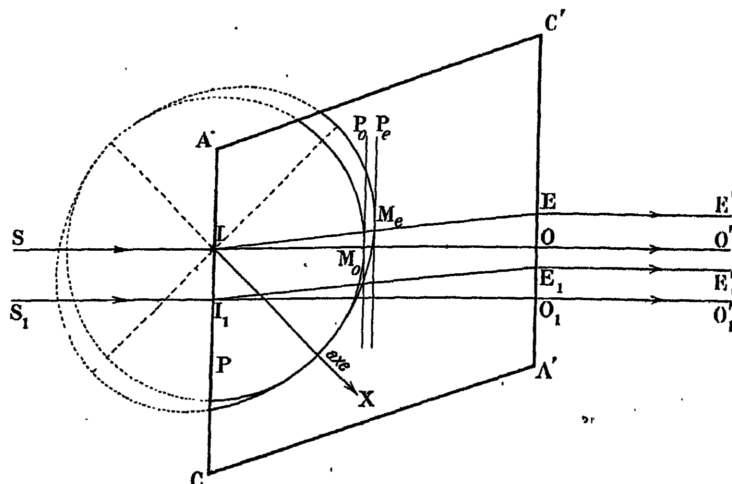


Fig. 32.

points de contact M_o et M_e correspondant aux deux ondes P_o et P_e : on a donc deux rayons distincts. Le rayon ordinaire I M_o est normal au plan d'onde : la vibration V_o qu'il transporte est normale au plan défini par le rayon et l'axe optique. *Le rayon extraordinaire* I M_e *n'est pas en général normal au plan d'onde*; il résulte de la symétrie de révolution de l'ellipsoïde Σ_e que le plan X I M_e, défini par le rayon extraordinaire et la direction de l'axe, est normal au plan d'onde. *La vibration extraordinaire, projection de l'axe sur le plan d'onde, peut aussi être considérée comme la projection du rayon correspondant* I M_e *sur le plan de l'onde.*

La figure 32 représente la construction des rayons pour une onde

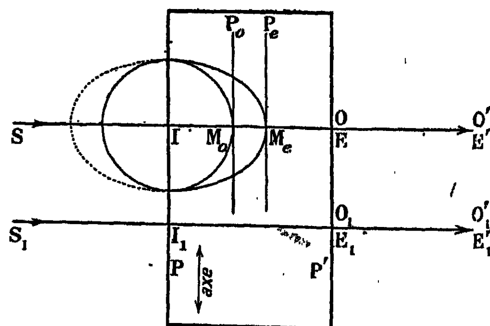


Fig. 33.

plane P, parallèle à la face d'entrée d'un rhomboèdre naturel de spath, c'est-à-dire pour un faisceau incident parallèle S I, S_1 I_1 normal à cette face (cf. fig. 8, § 5). Elle permet de déterminer graphiquement l'angle M_0 I M_e dont est dévié le faisceau extraordinaire; il vaut d'ailleurs mieux, si on désire connaître cet angle avec précision, traduire la construction par un calcul, suivant les méthodes usuelles de la géométrie analytique. On retiendra de cette figure que, *même dans la réfraction sous l'incidence normale, le faisceau extraordinaire est dévié dans le plan de section principale; cette déviation ne peut être annulée que si la face d'entrée est une face artificielle taillée parallèlement à l'axe* (fig. 33) : dans ce cas, le faisceau traverse la lame de spath P P′ sans déviation; il y a seulement création d'une différence de marche $(n_o - n_e)\, e$ entre les deux vibrations parallèle et perpendiculaire à l'axe.

20. Réfraction cristalline. — Si les rayons que reçoit la face d'entrée de la lame de spath ne lui sont pas normaux, on détermine la direction des deux rayons réfractés par la construction de Huygens, effectuée comme nous l'avons dit au paragraphe 13. Soit I′I un rayon incident (fig. 34) :

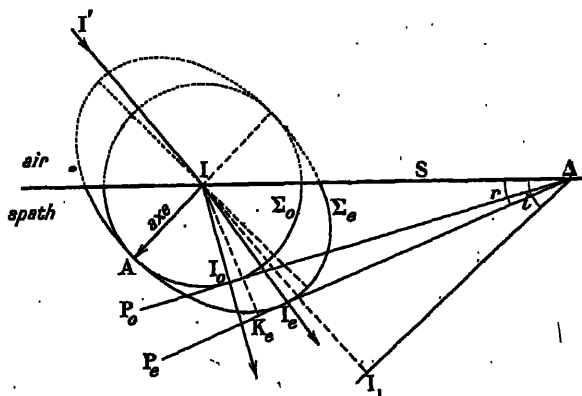


Fig. 34.

on le prolonge d'une longueur II_1 égale à la vitesse c de la lumière dans l'air, et on mène en I_1 le plan normal à ce rayon, qui coupe la surface plane de séparation S suivant une droite Δ. On trace la surface d'onde de centre I, et on mène par la droite Δ les plans P_0 et P_e tangents à ses deux nappes Σ_0 et Σ_e aux deux points I_0 et I_e : les rayons réfractés sont II_0 et II_e.

Le rayon ordinaire II_0, construit à l'aide de la sphère Σ_0, obéit aux lois de Descartes, l'indice de réfraction du spath, pour ce rayon, étant n_0; mais le rayon extraordinaire I I_e ne suit pas les mêmes lois. Dans tous les cas, le plan P_e de l'onde extraordinaire, qui passe par la droite Δ, est per-

pendiculaire au plan d'incidence; la distance I K_e, comptée normalement à ce plan, est $v = c/n$ (§ 18) et la considération des triangles rectangles ΔI K_e et Δ I_1 I (fig. 34) fournit, comme dans le cas des milieux isotropes, la relation

$$\sin i = n \sin r.$$

On peut donc appliquer à la normale I K_e *à l'onde extraordinaire les lois de Descartes, à condition d'y faire intervenir l'indice variable n, fonction de son angle avec l'axe optique.* Mais ces lois ne sont pas valables pour le rayon réfracté I I_e, dont la direction est différente de celle de I K_e et qui n'est même pas situé en général dans le plan d'incidence. Remarquons toutefois que, si l'axe optique I A se trouve dans le plan de la surface de séparation et si le plan d'incidence lui est perpendiculaire, le rayon réfracté extraordinaire I I_e est confondu avec la normale à l'onde (fig. 35) :

Fig. 35.

on peut alors appliquer au rayon réfracté extraordinaire les lois de Descartes, l'indice étant l'indice extraordinaire principal n_e.

On étudiera de même, par la construction de Huygens, la réfraction des rayons qui sortent du spath pour pénétrer dans un milieu isotrope d'indice N. Soit une direction I' I suivant laquelle se propagent simultanément un rayon ordinaire et un rayon extraordinaire (fig. 36). Traçons, au delà du plan de séparation S, la surface d'onde qui correspondrait à la propagation à partir de I, si elle continuait à s'effectuer dans le spath : elle se compose d'une sphère Σ_o de rayon c/n_o, et d'un ellipsoïde Σ_e de demi-axes c/n_o et c/n_e. Le prolongement du rayon incident la coupe en deux points I_o et I_e et les plans qui lui sont tangents en ces points coupent la surface de séparation S suivant deux droites Δ_o et Δ_e. Traçons maintenant la surface d'onde du milieu isotrope, qui est une sphère Σ de rayon c/N : on obtient les rayons réfractés correspondant aux deux rayons ordinaire et extraordinaire en menant par les droites Δ_o et Δ_e les plans tangents P_o et P_e à la sphère Σ.

21. Réflexion totale. — Si l'indice N est supérieur à l'indice ordinaire n_o, la sphère Σ est intérieure à la sphère Σ_o et à l'ellipsoïde Σ_e; les droites Δ_o et Δ_e lui sont toutes deux extérieures, la construction est toujours possible, et fournit toujours deux rayons réfractés. Mais, si N est inférieur à n_o, il peut arriver, pour certains rayons incidents, que les deux droites, ou

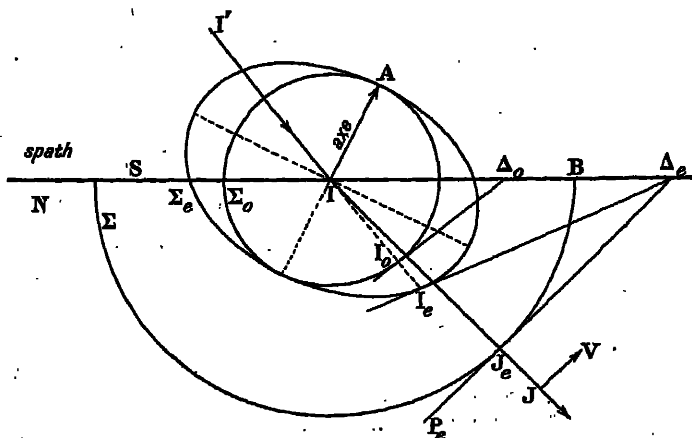


Fig. 36.

l'une d'entre elles, coupent la sphère Σ, de sorte que les plans P_o et P_e, ou l'un d'entre eux, n'existent pas : le rayon correspondant ne fournit pas de rayon réfracté, il subit le phénomène de réflexion totale. Le cas le plus important, au point de vue des appareils de polarisation, est celui où un seul des deux rayons est réfléchi : c'est celui que représente la figure 36 La sphère Σ_0 étant intérieure à l'ellipsoïde Σ_e, la droite Δ_o est plus près du point I que la droite Δ_e: *c'est le rayon ordinaire qui subit la réflexion totale, tandis que le rayon extraordinaire* I J_e *est transmis.* Dans le cas de la figure (rayon incident dans le plan de section principale), la vibration extraordinaire dans le spath est dans le plan de la figure, et il en est de même de la vibration émergente J V.

On peut calculer, pour chacun des deux rayons, la position du dernier rayon I' I qui peut être transmis. Pour le rayon ordinaire, le calcul est le même que pour un milieu isotrope : l'angle d'incidence limite λ_0 dans le spath est donné par la relation habituelle :

$$\sin \lambda_0 = \frac{n_o}{N}.$$

Pour le rayon extraordinaire, le calcul est plus compliqué; l'angle limite dépend de la position de l'axe optique I A par rapport à la surface de séparation S, et de la position du plan d'incidence par rapport au plan

de section principale. Il se simplifie un peu quand ces deux plans sont confondus : la droite Δ_e leur est alors perpendiculaire et l'angle limite se détermine en menant par le point B de la sphère Σ (fig. 37) la tangente P_e

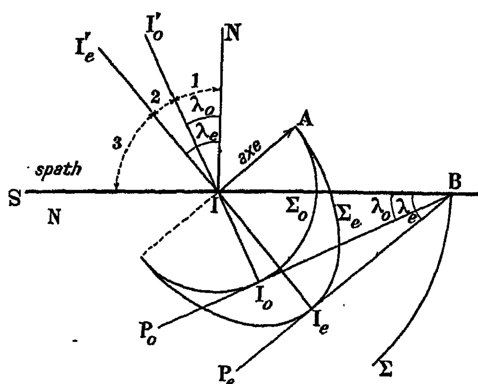


Fig. 37.

1. Les deux rayons sont transmis.
2. Le rayon extraordinaire est seul transmis.
3. Les deux rayons sont réfléchis totalement.

à l'ellipse méridienne de la nappe Σ_e de la surface d'onde. Il est évident que le plan d'onde limite P_e atteint son inclinaison maximum sur la surface de séparation lorsqu'il est tangent à l'ellipsoïde en un point de son équateur, comme c'est le cas dans la figure 37 : c'est pour cette position que les deux plans d'onde limites P_o et P_e font entre eux le plus grand angle.

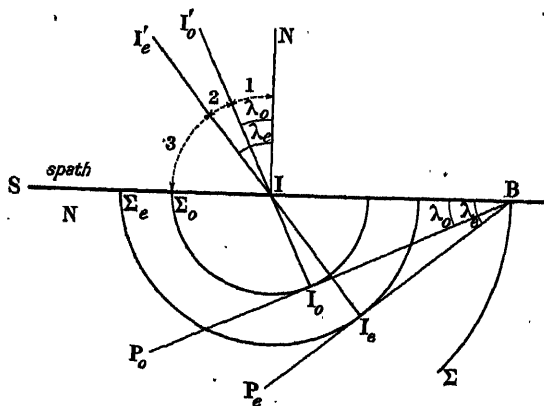


Fig. 38.

1. Les deux rayons sont transmis.
2. Le rayon extraordinaire est seul transmis.
3. Les deux rayons sont réfléchis totalement.

Le rayon extraordinaire limite I I_e est alors perpendiculaire à l'axe optique et se confond avec la normale à l'onde; on a, dans le triangle rectangle. I B I_e :

$$IB = \frac{c}{N}, \quad I I_e = \frac{c}{n_e},$$

$$\sin \lambda_e = \frac{N}{n_e}.$$

C'est encore la même valeur qu'on obtient quand l'axe optique se trouve dans la surface de séparation et que le plan d'incidence lui est perpendiculaire (fig. 38).

II. *POLARISEURS A RÉFLEXION TOTALE*

22. Prisme de Nicol. — Le plus ancien polariseur est celui qui a été réalisé en 1828 par Nicol [**48**], et dont la théorie a été donnée en 1838 par Spassky [**48 bis**]. Il est construit à partir d'un rhomboèdre naturel de spath (fig. 6, § 5), dont les faces terminales A C et A′ C′ ont été légèrement retaillées avant le polissage. Les faces primitives faisaient avec l'arête latérale A C′ un angle de 71°; les faces taillées C D et C′ D′ (fig. 39) ne

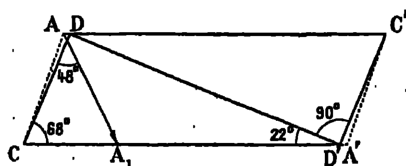


Fig. 39.

font plus avec elle qu'un angle de 68°; l'axe optique A A_1, qui fait un angle d'environ 64° avec les arêtes latérales, fait alors un angle de 48° avec les faces terminales. On scie le cristal suivant un plan D D′, perpendiculaire à la fois aux faces terminales et au plan de section principale, et on en recolle les deux moitiés avec du baume du Canada; l'angle de

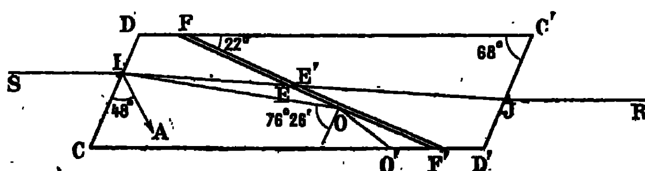


Fig. 40.

cette coupe avec les arêtes latérales est de 22°. Les dimensions du cristal sont en général choisies de façon que les faces terminales soient des losanges,

et que la coupe passe par les sommets obtus D D' : la longueur C D' des arêtes latérales est alors égale à 2, 6 fois la longueur de la petite diagonale A C de la face d'entrée et à 3,3 fois le diamètre d'un faisceau à section normale circulaire inscrit dans cette face. On peut, naturellement, prendre un cristal un peu plus allongé : le plan de coupe F F' (fig. 40) ne passe plus par les sommets D D' et le sciage est un peu plus facile à exécuter.

Un rayon incident S I, parallèle aux arêtes latérales, donne dans le cristal deux rayons I O et I E (fig. 40). Il est facile de calculer, par application de la loi de Descartes, l'angle de réfraction correspondant au rayon ordinaire I O; pour les rayons jaunes ($n_0 = 1{,}658$), on trouve que la déviation (angle de I O et C D') est de 8°24'. L'angle d'incidence en O sur la surface plane qui sépare le spath du baume est alors 76° 24'; si l'indice du baume est $N = 1{,}55$, l'angle limite λ_0 est égal à 69°12' : *le rayon ordinaire I O est réfléchi totalement en OO'.* Le rayon extraordinaire I E est moins dévié que le rayon ordinaire et fait avec lui un angle de 5 à 6°; il fait avec la direction I A de l'axe un angle de 62° environ; dans ces conditions, l'indice n qui correspond à l'onde extraordinaire est voisin de 1,52 : il est inférieur à l'indice N du baume, et le *rayon extraordinaire pénètre dans la couche mince de baume.* Il la traverse, reprend la direction E' J parallèle à I E dans la seconde moitié du nicol, et fournit à la sortie du spath un rayon J R parallèle au rayon incident S I. Ce rayon est entièrement polarisé, et *sa direction de vibration est contenue,* comme celle du rayon extraordinaire d'où il provient, *dans le plan de section principale, défini par les directions des arêtes latérales et de l'axe optique,* ou encore *par les directions des arêtes latérales et de la petite diagonale de la face d'entrée.*

Les valeurs indiquées pour les angles par Nicol n'ont rien d'absolument nécessaire : les constructeurs conservent tous aujourd'hui les faces naturelles et font souvent le prisme un peu moins long, pour économiser le spath, en donnant à l'angle de la coupe avec l'arête latérale une valeur un peu plus grande; les conséquences d'une modification de cet angle sont celles que nous établirons dans l'étude, plus simple, du prisme de Glazebrook (§ 29).

La qualité d'un nicol, ou d'un prisme polariseur quelconque, dépend surtout de la qualité de la surface de sortie C' D' : les moindres rayures, les moindres grains de poussière de cette face diffractent et dépolarisent la lumière qu'elle réfracte et apparaissent comme des lignes ou des points brillants lorsque le prisme est traversé par un faisceau lumineux et qu'on l'examine à travers un second nicol disposé pour l'extinction. Il faut, en particulier, éviter de rayer cette face en l'essuyant; comme le spath est très tendre, il ne faut jamais enlever avec un chiffon les poussières qui auraient pu s'y déposer : on emploiera un blaireau très doux. Il est de même nécessaire que la lumière transportée par le faisceau ordinaire réflé-

chi suivant O O′ ne puisse pas subir des réflexions ou des diffusions qui en renvoient une partie dans la direction d'observation; le constructeur doit noircir soigneusement les faces latérales des polariseurs en les recouvrant d'un enduit formé de noir de fumée délayé dans une substance convenable; pour éviter complètement la réflexion en O′, il faut que l'indice de cette substance soit aussi voisin que possible de l'indice ordinaire du spath Lippich [71] indique la résine d'aloès (indice 1,634) et le baume de tolu (indice 1,628).

23. Champ du nicol. — Le rayon dont nous avons étudié la marche au paragraphe précédent constitue le rayon central du faisceau qui traverse le nicol. Le rayon ordinaire I O fait avec la normale à la face de séparation un angle supérieur d'environ 7° à l'angle limite λ_0; figurons le rayon S′ I′ du plan de section principale qui donne, dans le spath, un rayon I′ O correspondant à l'angle λ_0 (fig. 41) : tous les rayons incidents moins inclinés

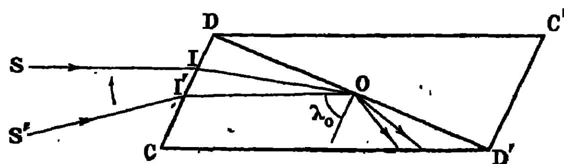


Fig. 41.

que S′ I′, c'est-à-dire obtenus à partir de S′ I′ par rotation dans le sens indiqué par la flèche, fournissent des rayons ordinaires totalement réfléchis. Le calcul montre que l'angle du rayon limite S′ I′ avec le rayon central S I est d'environ 14°.

Considérons au contraire, dans le plan de section principale, des rayons de plus en plus inclinés dans l'autre sens (fig. 42) sur le rayon cen-

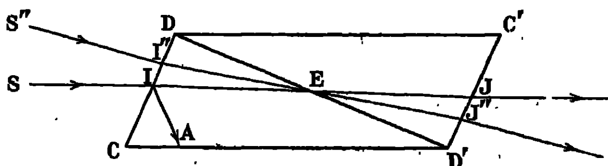


Fig. 42.

tral; ils donnent des rayons extraordinaires dont l'incidence sur la surface de séparation est de plus en plus voisine de l'incidence rasante; leur direction s'écarte en même temps de moins en moins de la direction I A de l'axe optique, ils correspondent à des valeurs de plus en plus grandes de l'indice extraordinaire, et s'approchent de plus en plus des conditions de réflexion totale. Un rayon extraordinaire qui se propage, dans le cristal,

suivant D D′, fait avec l'axe optique un angle de 42° seulement; comme l'indice extraordinaire correspondant est voisin de 1,58, il est totalement réfléchi. Tandis que le rayon extraordinaire moyen I E fait avec le plan de coupe D D′ un angle de l'ordre de 20°, le rayon extraordinaire le plus incliné I″ E qui puisse être transmis fait avec D D′ un angle de l'ordre de 10°; il provient d'un rayon incident S″ I″ qui fait avec le rayon central S I un angle d'environ 15°.

En résumé, si l'on considère tous les rayons du plan de section principale qui arrivent en un point I de la face d'entrée (fig. 43), tous ceux qui

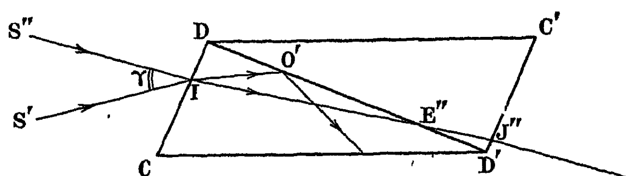


Fig. 43.

sont au-dessus de S″ I ne donnent aucun rayon transmis, les deux rayons, ordinaire et extraordinaire, étant totalement réfléchis sur la face D D′; tous ceux qui arrivent au-dessous de S′ I sont transmis sans être polarisés, les deux rayons ordinaire et extraordinaire étant transmis. Seuls, les rayons compris dans l'angle $\gamma = S' I S''$ donnent des rayons polarisés. Cet angle s'appelle le **champ** du nicol; il est d'environ 29° et est à peu près symétrique par rapport au rayon parallèle aux arêtes latérales. Il est très rare que les faisceaux qui traversent les polarimètres aient une ouverture aussi grande : c'est pour cela que les constructeurs peuvent faire des nicols plus courts, ce qui réduit le champ (cf. § 29), mais économise le spath.

Des phénomènes analogues se produisent pour les rayons qui ne sont pas situés dans le plan de section principale. Si l'on place un nicol devant l'œil, et qu'on regarde un mur blanc, on voit le champ de polarisation limité par deux lignes courbes C′et C″ (fig. 44), normales au plan de sec-

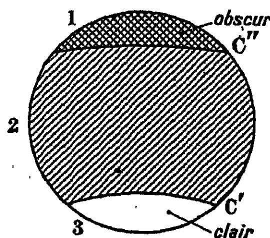


Fig. 44.

tion principale A A′. La région 1 est complètement sombre, la région 2

est la région de polarisation, la région 3, dans laquelle les deux rayons sont transmis, paraît deux fois plus lumineuse que la précédente. Les courbes C′ et C″ apparaissent d'ailleurs comme des bandes étroites colorées, parce que le rapport des indices du spath et du baume n'est pas le même pour toutes les longueurs d'onde; la bande C″ est bleu intense, la bande C′ est rouge pâle et bordée de franges d'interférences à l'extérieur du champ de polarisation.

24. Prisme de Foucault. — Il est à peu près impossible de réaliser des nicols de grande ouverture par suite de la difficulté d'avoir des cristaux de spath de longueur suffisante; si, en effet, on veut réduire la longueur, le plan de la coupe n'est plus assez incliné sur le rayon moyen pour produire la réflexion totale du rayon ordinaire. Il est nécessaire, pour la rétablir, de diminuer l'indice de la substance interposée entre les deux moitiés du prisme : Hasert [**49**] emploie une substance d'indice égale à l'indice extraordinaire du spath; Foucault [**50**] la supprime, et laisse à sa place une mince couche d'air.

Les angles limites de réflexion totale sont alors beaucoup plus petits. Pour l'indice ordinaire $n_o = 1{,}658$, et pour un indice extraordinaire $n = 1{,}515$, ces angles, donnés par les relations :

$$\sin \lambda_o = \frac{1}{n_o}, \quad \sin \lambda = \frac{1}{n},$$

ont pour valeur :

$$\lambda_o = 37^\circ\, 12', \quad \lambda = 41^\circ 30'.$$

Il est donc possible de prendre le plan de la coupe beaucoup moins incliné sur le rayon moyen du faisceau. On conserve généralement pour faces d'entrée et de sortie les faces naturelles A C et A′ C′ du rhomboèdre; dans ces conditions, le rayon ordinaire moyen I O (fig. 45) fait avec les

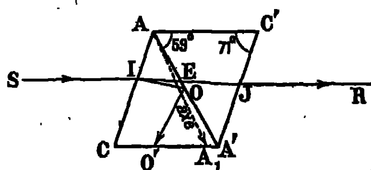


Fig. 45.

arêtes latérales un angle de 7°,5; si on donne à l'angle de coupe CA′A la valeur 59°, l'angle d'incidence en O est 38°,5, il est plus grand que λ_o, et le rayon ordinaire est totalement réfléchi en O O′. La normale à l'onde extraordinaire fait au contraire avec la normale à la coupe un angle inférieur à λ, et le rayon extraordinaire est transmis en E J R. Il y a donc polarisation

totale pour un angle de coupe de 59°, qui correspond à une longueur A C′ égale seulement aux 9/10 de la longueur A C de la petite diagonale de la face d'entrée : *à ouverture égale, le prisme de Foucault est trois fois plus court que celui de Nicol.*

Mais les angles limites λ et λ_0 sont beaucoup plus voisins que dans le cas du nicol, leur différence n'étant guère que de 4° : *le champ est plus petit que pour le nicol.* La valeur indiquée pour λ ne représente d'ailleurs qu'un ordre de grandeur, le rayon extraordinaire n'obéissant pas aux lois de Descartes; le calcul complet montre que le champ, dans l'air, est de 8°. Le prisme de Foucault ne peut donc être employé comme polariseur que pour des faisceaux à peu près parallèles.

Les polariseurs à couche d'air — prismes de Foucault ou prismes de Glan (§ 30) — sont rarement employés dans les appareils de mesure. Leur principal défaut est que les pertes de lumière par réflexion sur les deux faces de la couche d'air ne sont pas négligeables; elles varient assez rapidement avec l'incidence, si bien que le champ n'est pas uniformément éclairé et que le moindre défaut de taille et de polissage de ces surfaces devient très apparent. De plus, les rayons deux fois réfléchis sur les deux faces de la couche d'air peuvent donner des images latérales parfaitement visibles, si elles ne sont pas exactement parallèles. Ces inconvénients n'existent guère dans le nicol ordinaire, et disparaissent entièrement quand le collage est fait avec une substance, telle que l'huile de lin, dont l'indice est égal à l'indice extraordinaire du spath.

25. Modifications diverses du prisme de Nicol. — Un polariseur placé sur le trajet d'un faisceau se comporte en somme comme une lame épaisse à faces parallèles inclinée par rapport au faisceau. Il en résulte, dans le cas d'un faisceau d'ouverture angulaire notable, un certain astigmatisme, qui peut être gênant dans les appareils tels que les microscopes polarisants : divers auteurs [**51** à **54**] ont indiqué des moyens de corriger cet astigmatisme. D'autre part, un faisceau parallèle subit, à la traversée du nicol, une translation dans le plan de section principale, et le faisceau transmis se déplace lorsqu'on tourne le prisme, ce qui est gênant lorsque des appareils d'observation doivent être disposés sur ce faisceau. Certains auteurs ont cru supprimer ce déplacement en taillant les faces d'entrée et de sortie normalement à l'axe du faisceau; on verra, en se reportant à la figure 32 (§ 19), qu'il n'en est rien, puisque c'est le rayon extraordinaire qui est transmis : les *nicols à faces normales*, qu'on rencontre quelquefois, ne semblent guère présenter d'avantages sur les nicols ordinaires.

Une idée plus intéressante est celle de Hartnack et Prazmowski [**55**]. Ils ont cherché surtout à augmenter le champ : suivant l'idée déjà réalisée par Hasert [**49**], ils diminuent l'angle limite ordinaire, en réunissant les

deux moitiés du prisme par de l'huile de lin, dont l'indice 1,485, plus petit que l'indice du baume du Canada, est égal à l'indice extraordinaire principal du spath; en même temps, ils reprennent un dispositif déjà indiqué par Nicol [**55** bis] et Radicke [**55** ter], qui assure la transmission de tous les rayons extraordinaires, en choisissant un plan de coupe normal à l'axe du spath (fig. 46), de façon que l'indice correspondant aux rayons qui se

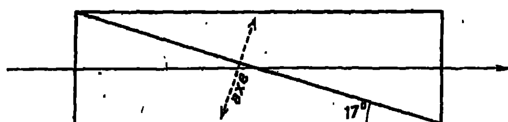


Fig. 46.

propagent dans ce plan soit l'indice extraordinaire principal, autrement dit ait la plus petite valeur possible. De plus, ils prennent les faces d'entrée et de sortie normales au rayon moyen. Ils obtiennent ainsi, avec un angle de coupe de 17°, et une longueur égale à 3,4 fois le côté de la face d'entrée, un champ de 35°.

La construction d'un tel prisme est naturellement plus compliquée que celle d'un nicol, car la taille des faces différentes des faces de clivage est une opération assez difficile; cette complication n'est pas compensée, comme dans les prismes à champ normal, par les avantages sur lesquels nous insisterons dans les prochains paragraphes; aussi ne paraît-il pas avoir jamais été employé, non plus que les prismes de Thompson [**56**], dans lesquels le plan de coupe est aussi à peu près normal à l'axe optique.

Signalons également que l'on peut renverser les conditions de la réflexion totale, et interposer une lame mince de spath, convenablement taillée et convenablement inclinée, entre deux milieux isotropes, d'indice N voisin de l'indice ordinaire (fig. 47) : le rayon ordinaire est alors transmis seul. Cette construction semble avoir été réalisée pour la première fois par Jamin [**57**], en disposant la lame de spath dans une cuve remplie de sulfure de carbone ($N = 1,63$); Bertrand [**58**] colle la lame de spath, avec une colle d'indice assez élevé, entre deux prismes de flint ($N = 1,658 = n_o$); il obtient un champ de 44°; avec une lame d'azotate de sodium (1) entre prismes de flint, Feussner [**59**] obtient un champ de 54° pour une longueur égale à 3,5 fois la largeur, un champ de 20° pour une longueur égale à 2 fois la largeur. Mais les prismes de flint ne sont jamais assez complètement exempts de trempe pour que les polariseurs ainsi constitués puissent donner de bonnes extinctions : Brace [**61**] revient à la cuve pleine de liquide, fermée par des couvre-objets de microscope, et emploie la mono-

(1) L'azotate de sodium est encore plus biréfringent que le spath, ses indices principaux étant $n_o = 1,585$ et $n_e = 1,336$. Il est possible d'en préparer de gros cristaux bien homogènes : Stöber [**60**] en a obtenu un qui pesait 4 kg.

bromonaphtaline ($N \doteq 1{,}658$). Le principale difficulté est de débarrasser suffisamment le liquide de ses poussières pour qu'il ne diffuse pas et ne dépolarise pas de lumière : il semble qu'il a fallu l'exceptionnelle habileté de

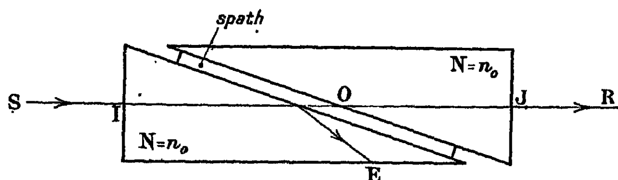


Fig. 47.

Brace pour obtenir de bonnes extinctions. Aussi les polariseurs de ce type ne se sont-ils jamais répandus, malgré l'économie de spath qu'ils permettraient de réaliser.

26. Polarisation d'un faisceau de rayons. — Chacun des rayons qui traverse un nicol est polarisé rectilignement, mais les vibrations correspondant aux différents rayons n'ont pas la même orientation. Recevons, dans une lunette visant à l'infini, les rayons transmis par un polariseur P (fig. 48) : tous les rayons parallèles à une même direction viennent converger

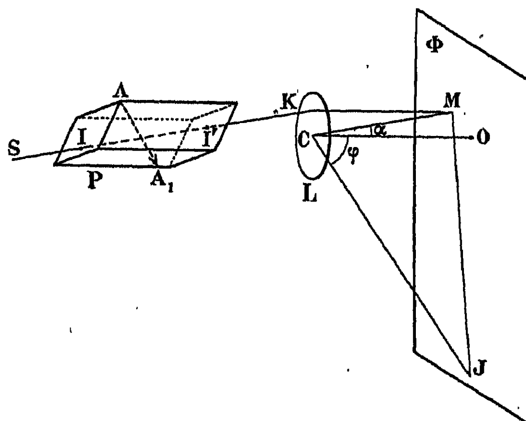


Fig. 48.

en un point M du plan focal Φ d'une lentille L, qu'on observe avec un oculaire ; nous nous proposons d'étudier la répartition des directions de vibration dans le plan Φ.

Un rayon extraordinaire transporte dans le spath une vibration située dans le plan défini par sa direction I I′ et la direction A A_1 de l'axe optique; négligeons d'abord l'effet de la réfraction en I′ à la sortie du spath et admettons que la vibration du rayon dans l'air soit donnée par la même règle :

le plan de vibration en M est parallèle au plan défini par les directions I′ K et A A_1; autrement dit, c'est le plan défini par les deux droites C M et C J, qui sont les parallèles à ces deux directions menées par le centre optique C de la lentille. La vibration en M est située dans le plan C M J; si l'angle de C M et du rayon moyen n'est pas trop grand, elle est approximativement située dans le plan d'observation Φ : sa direction est celle de la droite J M, qui passe par le point fixe J. Si on appelle *lignes d'oscillation* des courbes tangentes en chaque point à la vibration en ce point, on peut exprimer le résultat obtenu en disant que ces lignes forment un faisceau de droites concourantes (fig. 49); d'après une définition donnée par Lippich (**62**),

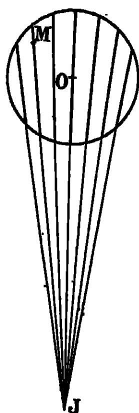


Fig. 49.

le champ est *homocentrique*; le centre d'oscillation J est dans le plan de section principale C O J, sa distance O J au centre du champ est vue du centre optique C de la lentille sous un angle φ égal à l'angle du rayon moyen C O avec l'axe optique du spath, soit 64° pour un nicol ordinaire.

En réalité, la réfraction en I′ modifie la direction de vibration (§ 4), et il est nécessaire d'en tenir compte. Le calcul complet, fait par Lippich pour une face de sortie normale au faisceau, étendu par Bruhat et Mlle Hanot [**63**], puis par Groosmuller [**64**], au cas général d'une face oblique, montre que le champ est encore approximativement homocentrique pour les faisceaux qu'on emploie dans la pratique polarimétrique; mais la droite C J, joignant le centre optique de la lentille au centre d'oscillation J, n'est plus parallèle à l'axe du spath : dans le cas du nicol ordinaire, elle fait avec le rayon moyen C O un angle de 71° environ (tg φ = 2,95).

27. La frange noire de Lippich. — Supposons maintenant que le faisceau, avant de tomber sur la lentille L, traverse deux polariseurs identiques, dont les sections principales O J et O J′ (fig. 50) sont perpendiculaires.

Au centre O du champ, les deux vibrations sont perpendiculaires, et il en est de même aux différents points d'un cercle F admettant J J' comme diamètre. En un autre point M du champ, les deux vibrations J M et J' M correspondant aux deux polariseurs ne sont plus perpendiculaires, et il

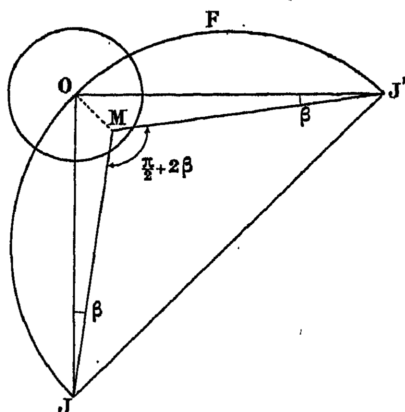


Fig. 50.

n'y a plus extinction. *Le champ paraît traversé par une frange noire orientée à 45° des sections principales.* Cette frange semble avoir été observée pour la première fois par Landolt [**65**], mais sa formation n'a été expliquée que par Lippich [**62**]; elle est extrêmement facile à apercevoir, même dans un polarimètre usuel, dont le champ est petit, à condition d'employer une source assez intense (arc au mercure par exemple).

Si le point M est pris sur la perpendiculaire à la frange noire et si la distance O M est vue des points J et J' sous l'angle β, les vibrations en M font entre elles un angle $\frac{\pi}{2} + 2\beta$. Il est facile de calculer l'angle β si on connaît l'angle φ, ainsi que l'angle α du rayon C M avec le rayon central C O (fig. 48); dans les polarimètres usuels, l'angle α atteint 1/2 degré au bord du champ : pour des nicols ordinaires ($\text{tg}\ \varphi = 2{,}95$), l'angle 2β est alors égal à 1/4 de degré. *Il faut tourner l'analyseur de 1/2 degré pour éteindre successivement tous les points du champ.*

On voit l'impossibilité de faire dans ces conditions des mesures polarimétriques précises, autrement qu'en pointant la position de la frange noire (cf. § 36). Mais ce pointé est difficile, parce qu'il ne s'agit pas d'une raie noire à bords nets, et qu'il y a au contraire rétablissement graduel de lumière à partir du centre obscur du champ; de plus, les défauts de la surface terminale des nicols rendent souvent la frange irrégulière. Enfin, et c'est là le plus grave inconvénient au point de vue de la précision des mesures, il est impossible de rendre au champ son aspect initial par une

rotation convenable de l'analyseur lorsqu'on interpose entre les nicols une substance douée de pouvoir rotatoire. Nous le montrerons sur un exemple : supposons que cette substance produise une rotation d'exactement 90°; on peut ramener l'extinction au centre du champ en amenant O J' sur O J, ou sur la direction opposée. Dans le premier cas, les lignes d'oscillation des deux nicols coïncident, et il y a extinction en un point M quelconque (fig. 51 *a*); dans le second, il n'y a extinction que sur la droite J J' (fig. 51 *b*),

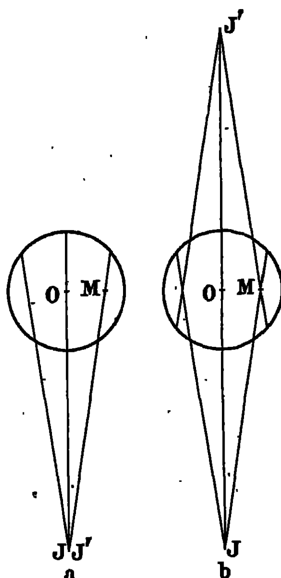


Fig. 51.

et en un autre point la rotation de 90° de la vibration J M ne l'amène pas à être perpendiculaire à la vibration J' M : la frange noire est devenue verticale. Dans l'un et l'autre cas, la mesure de la rotation n'a de sens que si on établit l'extinction, avec et sans substance, exactement au point O, ce qui est pratiquement impossible puisque rien ne marque sa position dans le champ.

En réalité, les mesures polarimétriques se font avec des appareils à pénombre dans lesquels la frange noire est en dehors du champ. Bruhat et Mlle Hanot [63] ont montré que *les erreurs de pointé inévitables sont indépendantes de l'angle de pénombre* et qu'*elles peuvent atteindre plusieurs minutes. Il est donc absolument impossible de faire des mesures polarimétriques précises avec des appareils munis de nicols ordinaires.*

28. Prismes à champ normal. — Ces inconvénients disparaissent, en même temps que la frange noire, si l'on emploie des polariseurs dits *polariseurs à champ normal* (Lippich), à l'intérieur desquels le rayon moyen est

normal à l'axe optique du spath. La droite C J de la figure 48 est alors perpendiculaire à C O et parallèle au plan Φ, le centre d'oscillation J est rejeté à l'infini : *les vibrations ont même direction en tous les points du champ* (fig. 52). *Deux polariseurs à champ normal, disposés à 90° l'un de l'autre,*

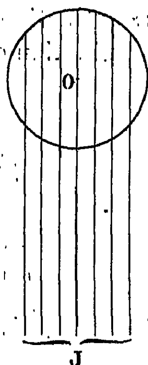


Fig. 52.

donnent une extinction complète dans tout le champ, et cette extinction peut toujours être rétablie par rotation de l'analyseur après introduction d'une substance douée de pouvoir rotatoire.

Le calcul complet montre que le parallélisme des lignes d'oscillation ne dépend pas de l'orientation de la face de sortie par rapport au faisceau. Les premiers prismes à champ normal ont été construits par Thompson [**66**]; l'axe y était dans le plan de la coupe, mais les faces terminales étaient obliques. Un tel prisme produit encore une déviation du faisceau; aussi préfère-t-on aujourd'hui employer des prismes dont les faces d'entrée et de sortie A B C D et A′ B′ C′ D′ (fig. 53) sont normales au rayon moyen

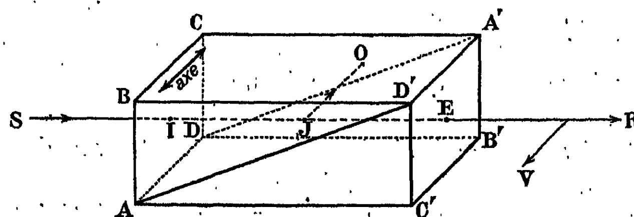


Fig. 53.

S I, et contiennent par conséquent l'axe optique. Dans les prismes les plus courants, l'axe optique est parallèle à l'arête A D par laquelle passe la face de jonction : *la vibration V du rayon extraordinaire transmis est alors parallèle à cette arête et perpendiculaire au plan de symétrie du polariseur;* cette construction a été réalisée pour la première fois par Glan [**67**], en

laissant entre les deux demi-prismes une couche d'air comme dans le Foucault, puis par Glazebrook [68] en les réunissant par une couche de baume du Canada. Dans les prismes d'Ahrens [69], l'axe optique est au contraire normal à l'intersection de la face de jonction et de la face d'entrée (fig. 54) : la vibration V est située dans le plan de symétrie.

Les propriétés du polariseur dépendent d'ailleurs peu de l'orientation de l'axe dans le plan normal au faisceau : quelle que soit cette orientation,

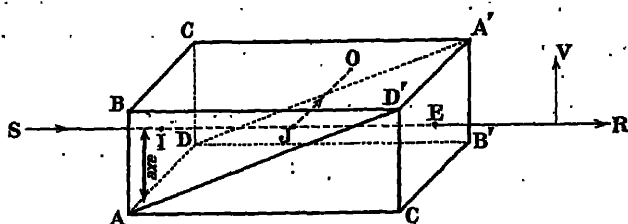


Fig. 54.

le rayon S I R n'est pas dévié, et l'indice qui lui correspond est l'indice extraordinaire principal. Le prisme d'Ahrens est toutefois un peu inférieur au point de vue du champ, parce que l'indice extraordinaire correspondant aux rayons inclinés sur le rayon moyen, dans le plan de symétrie, est un peu supérieur à l'indice extraordinaire principal (cf. § 29).

Les prismes à champ normal sont naturellement plus coûteux que les polariseurs dont les faces sont les faces de clivage du cristal de spath; mais *leurs avantages sont tels qu'ils sont aujourd'hui seuls employés dans les polarimètres de précision* : ils fournissent des extinctions parfaites et simultanées en tous les points du champ, même si l'on emploie une source lumineuse de très grand éclat, comme le soleil ou le cratère de l'arc électrique. Ils sont également employés avec avantage dans les appareils où le faisceau lumineux a une ouverture beaucoup plus grande (microscope polarisant); il faut toutefois signaler que, à cause surtout de la réfraction à la sortie du spath, le parallélisme des lignes d'oscillation n'est qu'approximatif. Avec des faisceaux très ouverts traversant deux polariseurs à champ normal croisés, l'extinction, parfaite pour les rayons inclinés de quelques degrés seulement sur le rayon moyen, parfaite pour les rayons situés dans le plan de section principale ou dans le plan perpendiculaire, peut être un peu moins bonne aux extrémités des diagonales du champ [70].

29. Calcul d'un prisme de Glazebrook. — L'étude de la marche des rayons dans un prisme de Glazebrook est particulièrement simple : l'axe optique y est perpendiculaire au plan de symétrie (plan de la fig. 55), la section de la surface d'onde par ce plan est formée de deux cercles, et la réfraction des rayons extraordinaires qui y sont situés s'effectue suivant la

loi de Descartes avec un indice égal à l'indice extraordinaire principal, quel que soit leur angle avec le rayon moyen.

Supposons d'abord l'indice N de la couche intermédiaire compris entre les indices n_o et n_e du spath : c'est le cas des prismes usuels, collés au baume du Canada. Un rayon extraordinaire arrivant en un point I de la face de jonction est toujours transmis; le rayon ordinaire est transmis à condition que l'angle d'incidence en I soit supérieur à l'angle limite λ_o : le rayon limite I J (fig. 55) fait avec le rayon central S_oI un angle β égal à $\frac{\pi}{2} - \lambda_o - \alpha$. Pour que le rayon S_o I soit polarisé, il est nécessaire que cette valeur soit positive, donc qu'on ait $\alpha < \frac{\pi}{2} - \lambda_o$. Le champ angulaire est défini dans le spath par l'angle A I J : mais la partie intéressante est celle

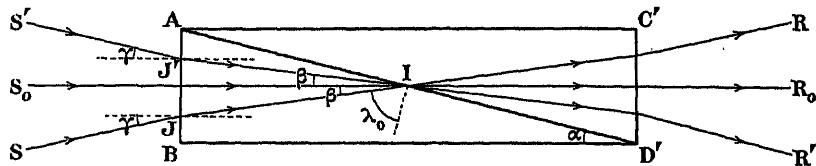


Fig. 55.

qui est symétrique par rapport au rayon central S I; nous conviendrons donc de limiter le champ, dans le spath, par les rayons ordinaires J' I et J I formant l'angle J' I J = 2β et, dans l'air, par l'angle 2γ des rayons S J et S' J' correspondants; l'angle γ est donné par la loi de Descartes :

$$\sin \gamma = n_o \sin \beta = n_o \cos (\lambda_o + \alpha).$$

D'autre part le rapport de la longueur A C' = L du prisme à la largeur A B = l de la face d'entrée est :

$$\frac{L}{l} = \text{cotg } \alpha.$$

Ces formules montrent que, *pour une valeur donnée de λ_o, c'est-à-dire de N, le champ est d'autant plus grand que l'angle de coupe α est plus petit, c'est-à-dire que le prisme est plus long.*

Les faisceaux employés dans les polarimètres de précision ont rarement plus de 2° d'ouverture angulaire totale : il est certainement inutile d'y employer des polariseurs dont le champ symétrique 2γ soit supérieur à 4°. En prenant $\gamma = 2°$, on trouve $\lambda_o + \alpha = 88° 48'$; pour le baume du Canada (N = 1,55, $\lambda_o = 69°12'$), on doit prendre $\alpha = 19°36'$, ce qui donne pour la longueur $L/l = 2{,}81$. Pour polariser, par exemple, un faisceau H K H' K' d'ouverture angulaire 4° limité à l'entrée du polariseur par un diaphragme

H H′ de 8 mm, on prendra un prisme de côté l = 10 mm et de longueur L = 28 mm, 1 (fig. 56).

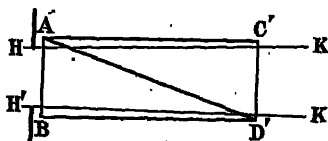


Fig. 56.

On peut augmenter α, et par suite réduire L, en réduisant la valeur de λ_0 par le choix d'une colle d'indice plus petit que le baume du Canada; *on atteint évidemment la longueur minimum pour une valeur de N égale à l'indice extraordinaire n_e*. L'angle limite λ_0 peut ainsi être réduit à 63°30′ et le champ de 4° peut être obtenu avec un angle de coupe α de 25° environ, et un rapport L/l de 2,15 seulement. On a, en outre, l'avantage de supprimer les réflexions partielles du rayon extraordinaire. Ce dispositif ne semble pourtant pas être fréquemment employé, par suite de la difficulté de trouver une substance collante convenable : l'huile de lin, recommandée par Lippich **[71]**, est trop fluide et la lame d'huile est souvent envahie peu à peu par des bulles d'air. On est pourtant obligé d'y recourir lorsque le polariseur est destiné à un appareil pour lequel un grand champ est nécessaire. Bénard **[72]** a employé avec succès une huile d'œillette spécialement traitée, permettant d'obtenir un champ $2\,\gamma = 36°$ avec un rapport L/l = 3,6; il réduit d'ailleurs la longueur de moitié en reprenant une construction déjà employée par Ahrens **[69]** et donnant au prisme la forme indiquée par la figure 57, qui constitue en somme deux glazebrooks accolés.

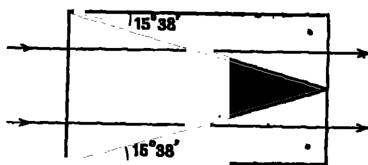


Fig. 57.

30. Calcul d'un prisme de Glan. — Supposons maintenant l'indice N inférieur à l'indice extraordinaire n_e; la réflexion totale peut avoir lieu pour l'un et l'autre rayon, et il leur correspond deux angles limites λ_0 et λ (fig. 58). Le champ est limité dans le spath, d'une part par le rayon ordinaire J I qui fait avec S_0 I l'angle $\beta = \frac{\pi}{2} - \lambda_0 - \alpha$, d'autre part par le rayon extraordinaire J′ I, qui fait avec S_0 I l'angle $\beta' = \alpha - \left(\frac{\pi}{2} - \lambda_e\right)$;

les rayons correspondants dans l'air font avec $S_o I$ les angles γ et γ' donnés par :

$$\sin \gamma = n_e \sin \beta = n_o \cos (\lambda_o + \alpha), \quad \sin \gamma' = n_e \sin \beta' = n_e \cos (\lambda_e - \alpha).$$

L'angle de coupe α doit être intermédiaire entre les angles $\pi/2 - \lambda_o$ et $\pi/2 - \lambda_e$: il peut être d'autant plus grand, et le prisme est d'autant moins long, que les angles limites sont plus petits, c'est-à-dire que N est plus petit. Mais les angles λ_o et λ_e se rapprochent d'autant plus l'un de

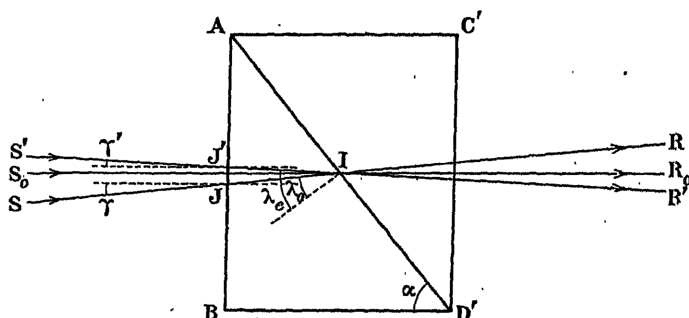


Fig. 58.

l'autre que N est plus petit : le champ, qui est en somme défini par l'angle $J I J' = \beta + \beta' = \lambda_e - \lambda_o$, diminue en même temps que N. Ainsi, *la diminution de l'indice N de la substance intermédiaire au-dessous de l'indice extraordinaire du spath permet bien de réduire la longueur du prisme, mais au prix d'une réduction du champ : c'est la valeur $N = n_e$ qui permet d'obtenir le champ maximum.*

Dans le prisme de Glan, à couche d'air (N = 1), les angles limites sont $\lambda_o = 37°12'$ et $\lambda_e = 42°18'$. L'angle α peut être voisin de 50°, la longueur A C' est plus petite que la hauteur A B ($L/l = 0{,}85$). Mais la différence $\lambda_e - \lambda_o$ n'est que 5°, et le champ extérieur $\gamma + \gamma'$ n'est que 8°. Cette valeur serait bien suffisante pour les usages polarimétriques : mais nous avons déjà dit au paragraphe 24 pourquoi on n'emploie jamais en Polarimétrie de polariseurs à couche d'air. Lorsque les polariseurs doivent servir dans l'ultraviolet, il est pourtant impossible d'employer le baume ou les huiles ordinaires, qui ne lui sont pas transparentes; on emploie souvent la glycérine, dont l'indice, N = 1,474, est assez voisin de n_e; les angles limites λ_o et λ_e sont 62°45' et 83° : si l'on emploie la même coupe ($\alpha = 20°$) que pour les glazebrooks au baume du Canada, on a un champ symétrique d'environ 24°; si on ne cherche à réaliser qu'un champ symétrique de 4°, on peut porter α à environ 26°.

Nous bornerons ici ces exemples de calcul. On trouvera d'autres exemples relatifs aux différentes catégories de prismes dans une série de mé-

moires de Schulz [73]; on y trouvera aussi des graphiques représentant les variations de l'angle de coupe et du champ en fonction de N, ainsi qu'une discussion de la variation du champ avec la longueur d'onde due à la dispersion du spath et de la substance intermédiaire. Il est d'ailleurs, en général, inutile de faire les calculs avec une grande précision, car l'indice de la colle peut se modifier lors du séchage : pour certaines substances, cette variation peut atteindre jusqu'à 3 unités de la seconde décimale.

III. *POLARISEURS A DOUBLE IMAGE*

81. Prismes biréfringents simples. — Au lieu d'éliminer, par une réflexion totale, l'un des deux faisceaux polarisés à angle droit que fournit un cristal de spath qui reçoit un faisceau de lumière naturelle, on peut se contenter de l'arrêter par un diaphragme convenable. On peut ainsi obtenir de la lumière polarisée en faisant simplement traverser au faisceau un rhomboèdre de spath (fig. 8, § 5) : mais, pour que la séparation par un diaphragme soit possible, il est nécessaire que l'écartement des deux faisceaux soit supérieur à leur largeur. Un tel écart ne peut être produit que par la traversée d'une lame épaisse et l'appareil serait trop coûteux parce qu'employant trop de spath.

Il est plus facile d'obtenir une séparation appréciable par l'emploi d'un prisme donnant des déviations inégales aux deux rayons. Prenons un prisme de spath dont l'arête soit parallèle à l'axe optique, et recevons sur ce prisme un rayon de lumière naturelle situé dans un plan perpendiculaire à l'arête : la marche des rayons peut être calculée par les formules usuelles du prisme, en employant pour l'un l'indice ordinaire n_o, pour l'autre l'indice extraordinaire principal n_e. Si l'angle réfringent A est de 30°, et si le rayon tombe normalement sur l'une des faces (fig. 59), l'angle d'inci-

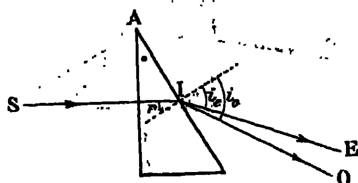


Fig. 59.

dence dans le spath sur l'autre face est de 30°, et les angles d'émergence sont $i'_o = 56°$ et $i'_e = 48°$: *le rayon ordinaire est plus dévié que le rayon extraordinaire*, et leur écart angulaire est de 8° ; on a un écart à peu près double si l'on emploie un prisme de 60° placé au minimum de déviation pour celui des rayons que l'on désire conserver.

Mais l'existence d'une déviation angulaire considérable rend l'emploi d'un tel prisme assez incommode à cause du déplacement du rayon émergent qu'entraîne sa rotation autour d'un axe parallèle au rayon incident. De plus, la déviation dépend de la longueur d'onde; si la source est une source de lumière blanche, le prisme fournit en réalité deux spectres polarisés à angle droit : cette propriété a été utilisée par Cotton et Descamps [**74**] pour réunir en un seul appareil le prisme dispersif et l'analyseur d'un spectropolarimètre.

Si l'angle réfringent est assez grand, et l'angle d'incidence convenable, le prisme peut fonctionner comme prisme à réflexion totale pour l'un des rayons : il est évident, par exemple, que si l'on prend une des deux moitiés du polariseur de Glan (§ 30), on obtient, à environ 105° du faisceau incident, un faisceau ordinaire réfléchi totalement (fig. 60). On peut rendre ce faisceau réfléchi achromatique en employant, suivant un dispositif indiqué par Dove [**75**], un prisme rectangle isoscèle et un faisceau incident un peu incliné sur la normale à la face d'entrée (fig. 61). Ces polariseurs sont très lumineux parce que le nombre de surfaces y est réduit au minimum; mais la lumière n'y est qu'incomplètement polarisée, à cause de la réflexion partielle du rayon extraordinaire sur la face hypoténuse.

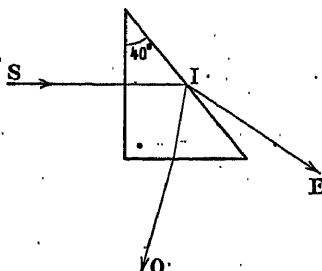


Fig. 60.

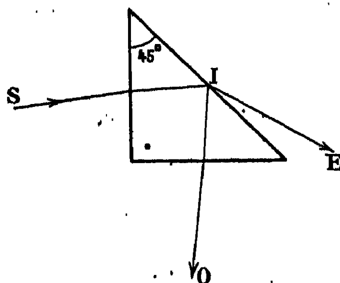


Fig. 61.

Signalons aussi qu'on a proposé d'employer comme polariseur une

lentille de spath parallèle à l'axe [76] : les deux images se forment dans des plans différents et il est possible de masquer l'une par un petit écran sans affaiblir beaucoup l'autre; mais il paraît difficile de réaliser un système achromatique.

32. Prismes composés spath-verre. — La déviation produite pour le rayon extraordinaire par un prisme de spath *Sp* peut être compensée en lui accolant un prisme de crown *Cr* de même angle et d'indice égal à l'indice extraordinaire (fig. 62). Avec un angle réfringent de 30°, on obtient une

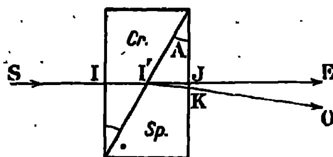


Fig. 62.

séparation angulaire de 5°37'; l'*appareil, très court puisque sa largeur est* $\sqrt{3}$ *fois plus grande que sa longueur, est extrêmement commode pour des expériences de cours et des projections.* La convergence du faisceau à polariser doit naturellement être moindre que la séparation angulaire fournie par l'appareil : elle peut être augmentée si on augmente A. C'est ainsi que dans le prisme d'Abbe [77] (fig. 63) l'angle A est de 60°, le prisme de spath *Sp*

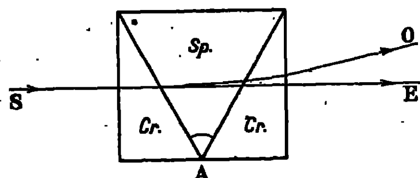


Fig. 63.

étant compris entre deux prismes de crown *Cr* de 30°, et la séparation angulaire est de 11°40'; elle atteindrait 22° si l'angle A était porté à 90°, les prismes de crown étant de 45°.

Il est évident qu'il est impossible d'employer à des mesures précises un polariseur dans lequel le faisceau polarisé doit traverser un prisme de verre, car une masse un peu importante de crown présente toujours de la trempe, et par suite de la biréfringence. Il ne saurait être question d'y employer que les polariseurs à un seul prisme de verre, ce prisme étant placé du côté de la lumière naturelle : *mais tous les appareils spath-verre présentent l'inconvénient de donner des images qui ne sont pas achromatiques*, les pouvoirs dispersifs et les dispersions partielles n'ayant pas les mêmes valeurs pour

le spath et pour le verre. D'après Schulz [78], il serait possible, avec les verres dont on dispose actuellement, d'obtenir des images achromatiques; mais il faudrait accepter une déviation angulaire du rayon émergent; d'après Dove [79], le même résultat peut être obtenu en remplaçant le spath par l'aragonite, qui donne d'ailleurs une séparation une fois et demie plus grande.

33. Prismes biréfringents doubles. — Il est au contraire possible de compenser exactement la déviation du rayon ordinaire pour toutes les couleurs par l'emploi d'un second prisme de spath; c'est ce qui est réalisé dans le **prisme de Rochon** [80]. Il se compose de deux prismes de spath A C B et A C D collés l'un à l'autre avec du baume (fig. 64); dans le pre-

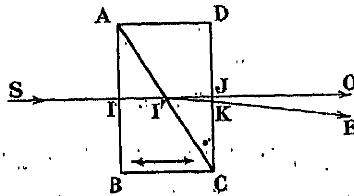


Fig. 64.

mier, l'axe optique est perpendiculaire à la face d'entrée : le rayon de lumière naturelle S I I′ ne s'y divise pas; dans le second, l'axe optique est parallèle à l'arête (c'est-à-dire perpendiculaire au plan de la figure) : le rayon ordinaire I′ J O n'est pas dévié, le rayon extraordinaire I′ K E, pénétrant en I′ d'un milieu d'indice n_o dans un milieu d'indice n_e plus faible, est dévié vers l'arête C. La séparation angulaire pour la raie D est de 5°2′ si l'angle réfringent C est de 30°; elle atteint 13°35′ pour un angle réfringent de 60°.

Le **prisme de Senarmont** [81] est analogue à un prisme de Rochon d'angle égal à 45°, mais l'axe du second prisme, toujours parallèle à la face de sortie C D, est perpendiculaire à l'arête réfringente C (fig. 65). Il

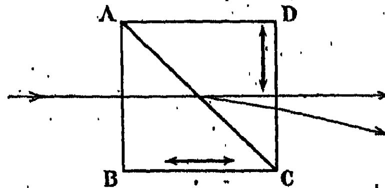


Fig. 65.

présente l'avantage d'utiliser au mieux le cristal naturel de spath à partir duquel on le construit, grâce au fait que l'angle de l'axe optique avec les

faces du rhomboèdre est voisin de 45° : les deux faces A C que l'on recolle sont deux faces naturelles d'un même cristal, les faces B C et C D étant obtenues en sciant le cristal suivant un plan passant par l'axe (fig. 66).

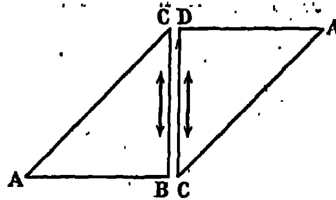


Fig. 66.

Dans le **prisme de Wollaston** [82], les deux prismes ont tous deux leurs axes optiques parallèles aux faces d'entrée et de sortie, ces axes étant rectangulaires (fig. 67). La vibration perpendiculaire au plan de la figure est

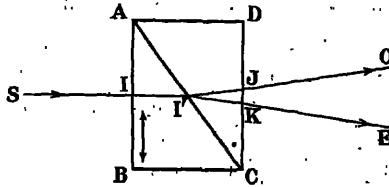


Fig. 67.

une vibration ordinaire dans le premier prisme, extraordinaire dans le second : elle passe d'un milieu d'indice n_o dans un milieu d'indice n_e plus faible, et le rayon correspondant S I I′ K E est dévié vers le bas; la vibration parallèle à A B, qui est au contraire extraordinaire dans le premier prisme et ordinaire dans le second, correspond à un rayon dévié vers le haut. La séparation angulaire est environ deux fois plus grande que dans le prisme de Rochon; mais, tandis que dans le prisme de Rochon l'image ordinaire est parfaitement achromatique, les deux images que fournit le prisme de Wollaston sont toutes deux irisées.

On obtient une séparation angulaire encore plus grande avec le *prisme d'Ahrens* [83] que représente la figure 68, et qui se comporte en somme

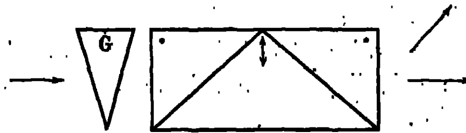


Fig. 68.

comme deux prismes de Wollaston successifs; le prisme de verre G a pour

but d'annuler la déviation de l'un des rayons et de l'achromatiser. Il est d'ailleurs avantageux, pour éviter les pertes de lumière par réflexion, de coller ensemble tous les prismes, comme l'indique la figure 69. La séparation angulaire peut atteindre 59°30′ pour la raie D.

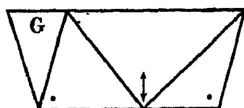


Fig. 69.

Tous ces prismes ne peuvent être employés qu'en lumière parallèle. Dès qu'un rayon est un peu incliné sur le rayon central, les directions des vibrations qui lui correspondent ne sont pas les mêmes dans les deux parties : en lumière convergente, on obtient avec deux tels prismes les figures d'interférences classiques du spath, telles que la croix noire: aussi leur emploi est-il impossible en Polarimétrie. Les prismes réalisés par Rochon et Wollaston étaient d'ailleurs des prismes de quartz, et ces prismes de quartz sont encore souvent employés, soit comme polariseurs pour l'ultra-violet au delà de la limite de transparence du spath, soit en lumière visible, pour obtenir d'un même objet deux images voisines polarisées à angle droit, par exemple dans les polariscopes et les spectrophotomètres : la figure 70

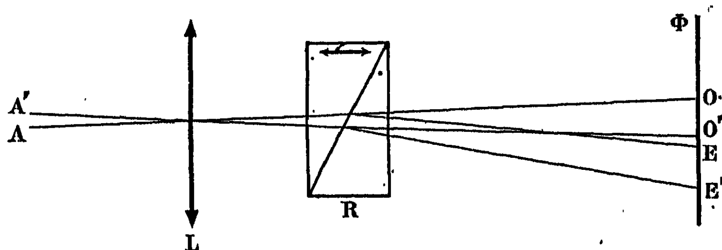


Fig. 70.

montre schématiquement comment l'objectif L et le prisme de Rochon R donnent de l'objet à l'infini A A′ deux images O O′ et E E′ dans le plan foral Φ, images qui peuvent être contiguës pour une distance convenable du prisme R au plan Φ. On remarquera que la déviation du rayon extraordinaire est en sens inverse de celle que donne le spath, parce que la différence $n_e - n_o$ est de signe contraire, et qu'elle est beaucoup plus petite : la séparation n'est que de 19′30″ pour un prisme de Rochon de 30°, de 57′40″ pour un angle de 60°.

CHAPITRE III

DÉTERMINATION DE L'ORIENTATION D'UNE VIBRATION RECTILIGNE

I. *LES DIFFÉRENTS MODES DE POINTE*

34. Problème général de la Polarimétrie. — Nous avons déjà dit que certaines substances, placées sur le trajet d'un faisceau de lumière polarisée, faisaient tourner le plan de polarisation (§ 9) : les polarimètres sont des appareils destinés à mesurer la valeur de cette rotation. Le problème de la Polarimétrie se réduit donc à la détermination de l'azimut d'une vibration rectiligne. On emploie pour cela un **analyseur** porté par un cercle divisé; le faisceau à étudier traverse l'analyseur, puis une lunette d'observation convenablement disposée; l'observateur, regardant dans la lunette, tourne l'analyseur, jusqu'à reproduire un certain aspect caractéristique du champ : il lit alors sur le cercle divisé l'angle dont il a tourné l'analyseur.

La précision de la mesure dépend d'abord de la précision avec laquelle l'œil peut apprécier la reproduction de l'aspect caractéristique du champ, puis de la précision avec laquelle on peut faire la lecture sur le cercle divisé : il est évident que, dans un appareil correctement construit, l'erreur des lectures doit être inférieure à l'erreur des pointés. Nous n'étudierons pas ici la construction des cercles divisés; la précision à réaliser est d'ailleurs inférieure à celle qui est courante dans les instruments d'Astronomie et de Géodésie (cf. § 54).

Nous discuterons par contre en détail la question de la précision des pointés; pour savoir quelles sont les variations d'aspect perceptibles, nous aurons à faire intervenir dans la discussion les propriétés de l'œil. Le faisceau qui traverse le polarimètre y est défini par deux diaphragmes, en général réels : la lunette d'observation permet de mettre au point sur l'un de ces diaphragmes, et la quantité qui définit la sensation lumineuse est l'*éclairement de l'image rétinienne*, c'est-à-dire le flux lumineux reçu par unité de surface par la partie éclairée de la rétine. Il dépend de l'éclat de la source, de l'étendue du faisceau lumineux transmis, des pertes de lumière dans les lentilles du polarimètre, les polariseurs, les substances étudiées, et enfin de la rotation de l'analyseur : nous ne retiendrons d'abord dans notre discussion que les facteurs relatifs à l'analyseur, et nous désignerons par E_0 l'éclairement qu'aurait l'image rétinienne si l'analyseur était enlevé. Nous

reviendrons ensuite sur les facteurs qui dépendent de l'optique géométrique du polarimètre (§ 50); remarquons dès maintenant que, pour un polarimètre donné, l'éclairement E_0 est proportionnel à l'éclat de la source de lumière.

35. Analyseur à extinction. — La méthode de pointé la plus simple consiste à recevoir la vibration à étudier sur un prisme polariseur (nicol, glazebrook, etc.) et à le tourner jusqu'à réaliser l'extinction. Nous appellerons *direction de vibration pointée par un tel prisme* la direction O A de la vibration qui est complètement éteinte par sa traversée (§ 16); c'est une direction qui est liée au prisme, et qui tourne avec lui. Lorsqu'on fait varier l'angle α qu'elle fait avec la direction O P de la vibration incidente (fig. 71),

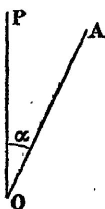


Fig. 71.

l'éclairement E de l'image rétinienne varie proportionnellement à $\sin^2\alpha$, d'après la loi de Malus (1); en négligeant les pertes de lumière par absorption et par réflexion (§ 39), on peut écrire :

$$E = E_0 \sin^2 \alpha.$$

L'extinction est réalisée pour $\alpha = 0$; l'erreur de pointé est l'angle $\Delta\alpha$ dont il faut tourner l'analyseur pour que l'éclairement de l'image rétinienne prenne la plus petite valeur ΔE perceptible à l'œil. Comme on peut évidemment confondre $\sin \Delta\alpha$ avec $\Delta\alpha$, cette erreur est :

$$\Delta\alpha = \frac{\sqrt{\Delta E}}{\sqrt{E_0}}.$$

Pour une radiation donnée, la quantité ΔE ne dépend que des qualités de l'œil; pour un polarimètre donné, E_0 est proportionnel à l'éclat de la source employée : *l'erreur de pointé varie en raison inverse de la racine carrée de cet éclat.* Comme ΔE est très petit, il semble que l'on peut obtenir, avec une source brillante, une sensibilité élevée : il n'en est rien en réalité, car le minimum d'éclairement n'est jamais nul. Si les polariseurs employés

(1) L'angle α que nous considérons ici est le complément de l'angle α du paragraphe 16, qui était compté à partir de la vibration que transmet l'analyseur.

sont des nicols ordinaires, les différents rayons qui constituent le faisceau ne sont pas éteints simultanément (§ 27); cette cause de rétablissement de lumière disparaît avec des prismes à champ normal; mais il subsiste toujours de la lumière parasite, soit que les surfaces terminales des polariseurs présentent des poussières et des rayures, soit que les glaces qui ferment le tube polarimétrique soient légèrement biréfringentes, soit enfin, et c'est là un phénomène qu'il est impossible d'éviter, qu'il y ait dépolarisation partielle de la lumière par diffusion par les molécules du liquide étudié. Dans tous ces cas, la vibration lumineuse reçue par l'analyseur présente une composante perpendiculaire à O P, qui donne, pour les petites valeurs de α, un éclairement e à peu près constant, de sorte qu'on peut écrire :

$$E = e + E_0 \sin^2 \alpha.$$

L'éclairement parasite e est proportionnel, comme E_0, à l'éclat de la source : dès que celle-ci est un peu brillante, il devient parfaitement perceptible à l'œil. Le pointé consiste alors à chercher, parmi les différentes positions de l'analyseur, celle qui donne le minimum d'éclairement : cette opération est délicate, parce que les éclairements à comparer sont observés successivement et qu'elle fait appel à la mémoire de l'œil. L'erreur de pointé est l'angle $\Delta\alpha$ dont il faut tourner l'analyseur pour que l'éclairement prenne une valeur $e + \Delta e$ nettement supérieure à e, et on a :

$$\Delta\alpha = \frac{\sqrt{\Delta e}}{\sqrt{E_0}} = \sqrt{\frac{\Delta e}{e}}\sqrt{\frac{e}{E_0}}$$

La quantité $\sqrt{e/E_0}$ représente la qualité de l'appareil au point de vue de l'élimination de la lumière parasite; nous la caractériserons par l'angle ψ défini par la relation $\operatorname{tg}\psi = \sqrt{e/E_0}$, et nous pourrons d'ailleurs, vu la petitesse de cet angle, poser $\operatorname{tg}\psi = \psi$. Quant à $\Delta e/e$, c'est la sensibilité relative de l'œil aux différences d'éclairements, les éclairements étant perçus successivement : elle ne peut guère être inférieure à 1/10. Si on lui attribue la valeur 1/9, on obtient :

$$\Delta\alpha = \frac{\psi}{3}.$$

L'erreur de pointé atteint plusieurs dixièmes de l'angle ψ. *Dans les meilleures conditions* (glazebrooks parfaits, liquide parfaitement clair), *l'angle ne peut guère descendre au-dessous d'une dizaine de minutes, et l'erreur de pointé au-dessous de quelques minutes; avec des appareils moyens, l'erreur atteindra facilement* 10 *à* 15 *minutes.*

36. Emploi de la frange noire de Lippich. — Lorsqu'on place deux nicols à l'extinction, et qu'on vise à l'infini avec la lunette d'observation, le champ

paraît traversé par une frange noire à 45° des sections principales des nicols (§ 27); si l'on place entre les deux nicols une substance douée de pouvoir rotatoire, la lumière est rétablie dans tout le champ; on peut faire réapparaître la frange noire par une rotation convenable de l'analyseur, mais le champ ne reprend pas en général son aspect initial (§ 27). Si le polariseur est un prisme à champ normal (§ 28), il fournit des vibrations ayant même direction en tous les points du champ; si l'on compense la rotation produite par la substance active par une rotation égale, mais en sens contraire, du polariseur, on ramène à leur position initiale, pour tous les points du champ, les vibrations reçues par l'analyseur : on peut ainsi ramener le champ à son aspect initial, quelle que soit la nature de l'analyseur. Si cet analyseur est un nicol ordinaire, on observe une frange noire, parallèle à sa section principale : on peut mesurer la rotation produite par la substance active en cherchant de combien il faut tourner le polariseur pour ramener la frange entre deux fils de réticule disposés dans le plan focal de la lunette d'observation.

La méthode n'est évidemment applicable que si l'éclairement croît assez vite, en valeur absolue, à partir du centre noir de la frange, pour que cette frange paraisse fine, c'est-à-dire si on emploie des sources très intenses. Lippich a effectivement obtenu ainsi, en opérant en lumière blanche, et en prenant le soleil comme source, des pointés dont l'erreur moyenne ne dépasse pas 4 à 5 secondes [**84**]. Mais il s'agit là de conditions d'éclairement exceptionnelles en Polarimétrie, et qui ne sont même en général pas réalisables, à cause de la nécessité, due à la dispersion des phénomènes, d'opérer en lumière monochromatique; il est évident que, dans de telles conditions, les appareils à pénombre usuels donneraient une sensibilité comparable. Bruhat et M^lle^ Hanot [**85**] ont comparé, pour une même source (arc au mercure) et un même faisceau de rayons, la sensibilité du montage de Lippich et celle d'un analyseur à pénombre : l'erreur moyenne des pointés par la méthode de la frange noire était de 45″, tandis qu'elle n'était que de 25″ par la méthode de pénombre. Ainsi, *pour des conditions comparables, la méthode de la frange noire paraît un peu inférieure à la méthode usuelle.*

37. Analyseurs à pointé de franges. — Réalisons une lame de quartz perpendiculaire à l'axe, à faces parallèles, avec deux coins de quartz égaux associés comme l'indique la figure 72; supposons que le coin 1 soit formé de quartz gauche, le coin 2 de quartz droit, et plaçons cette lame entre deux nicols à l'extinction. Pour un rayon O O′ traversant la lame au centre, les rotations produites par les deux parties se compensent exactement, l'extinction subsiste; pour un rayon M M′ situé à une distance x du premier, l'épaisseur de quartz gauche traversée est diminuée de x tg θ, celle de quartz droit est augmentée de x tg θ : la lame produit une rotation droite, propor-

tionnelle à la distance x, que nous pouvons représenter par la formule $\rho = kx$. Si, à l'aide d'un viseur, l'œil met au point sur la lame, l'éclairement en O lui paraît nul, l'éclairement en M est :

$$E = E_0 \sin^2 kx.$$

On aperçoit donc en O une frange noire, parallèle aux arêtes des coins; si l'angle θ est grand, la rotation kx varie rapidement avec x, et peut atteindre, dans le champ de l'appareil, des valeurs π, 2π..., auxquelles correspondent également des franges noires; pour des valeurs faibles de θ, la frange centrale est au contraire seule visible. Si la source est suffisamment intense, l'éclairement E devient nettement perceptible pour de faibles valeurs de la rotation et l'œil a l'impression d'une frange noire fine sur un fond brillant.

Si on fait tourner d'un angle α la vibration rectiligne que reçoit la

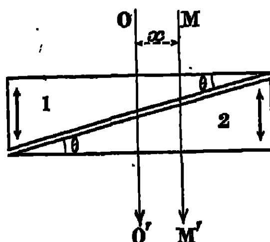


Fig. 72.

double lame de quartz, la vibration émergente en un point M fait maintenant avec la vibration pointée par le nicol analyseur un angle $\alpha + kx$: les franges se déplacent en conservant la même largeur, la frange centrale venant au point défini par la relation $\alpha + kx = 0$. On a disposé dans le champ un repère, constitué par un réticule à deux fils parallèles, encadrant la frange dans sa position primitive; la plus petite rotation $\Delta\alpha$ qu'on puisse apprécier est celle qui donne un déplacement $\Delta x = \Delta\alpha/k$ suffisant pour que la frange ne paraisse plus symétriquement placée par rapport aux fils. Même avec des franges étroites fournies par des sources très intenses, il paraît difficile que l'erreur de pointé de la frange soit inférieure au millième de l'intervalle de deux franges consécutives, c'est-à-dire que l'erreur $\Delta\alpha$ ne peut guère être inférieure à $\pi/1000$, soit une dizaine de minutes.

On obtient un peu plus de sensibilité par l'emploi du *polariscope de Senarmont* [86], qui se compose de deux doubles coins accolés (fig. 73), le coin supérieur étant gauche dans l'une des moitiés, droit dans l'autre. Pour une vibration incidente parallèle à celle que pointe l'analyseur, les deux moitiés donnent des franges noires, dans le prolongement l'une de

l'autre; une petite rotation $\Delta\alpha$ de cette vibration déplace les franges de la même quantité Δx, mais en sens inverses dans les deux moitiés du champ :

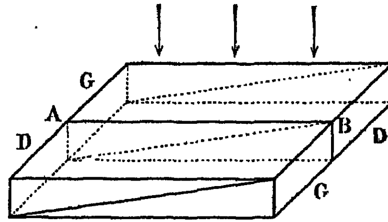


Fig. 73.

la frange paraît coupée comme l'indique la figure 74. L'orientation d'une vibration rectiligne se trouve ainsi repérée par le fait qu'elle donne des aspects identiques aux deux parties du champ : le polariscope de Senarmont peut être rapproché des analyseurs à pénombre, et sa sensibilité est comparable à la leur; il semble toutefois qu'elle ne peut pas atteindre celle des meilleurs de ces analyseurs, parce qu'il est difficile de rendre très fine la ligne de séparation A B.

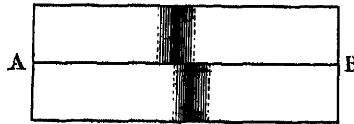


Fig. 74.

38. Analyseurs à disparition de franges. — Le *polariscope de Savart* se compose de deux lames épaisses de quartz dont les axes optiques A et A′ (fig. 75) sont dirigés à 45° des faces terminales, et sont situés dans des plans perpendiculaires. Lorsqu'on place cet appareil entre deux nicols croisés,

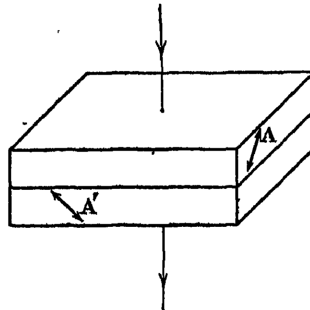


Fig. 75.

dont les sections principales sont les bissectrices des sections principales des deux lames, et qu'on reçoit le faisceau lumineux dans une lunette visant à l'infini, on observe en lumière monochromatique une série de franges parallèles à la section principale de l'analyseur (fig. 76, *a*). Si on tourne le polariseur, les franges s'estompent progressivement : elles disparaissent, tout au moins dans la partie centrale du champ (fig. 76, *b*) lorsque la vibra-

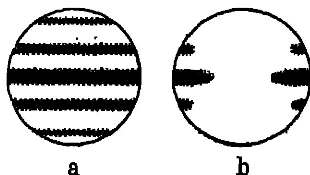


Fig. 76.

tion que reçoit le polariscope est parallèle au plan de section principale de l'une des deux lames de quartz.

Ce phénomène est utilisé dans le *polaristrobomètre de Wild* [**87**] pour repérer l'orientation d'une vibration rectiligne en la recevant sur un analyseur formé d'un polariscope de Savart et d'un nicol. Il suffit que la vibration tourne de quelques minutes à partir de la position de disparition des franges pour que les franges réapparaissent, très pâles, mais nettement perceptibles. La sensibilité est inférieure à celle des bons appareils à pénombre : pourtant, d'après des travaux récents [**88**,**88**bis], les comparaisons photométriques par disparition de franges seraient plus précises que les comparaisons usuelles par égalisation des éclats de deux plages contiguës : il semble donc que les analyseurs à disparition de franges devraient donner plus de précision que les analyseurs à pénombre. Il y aurait certainement intérêt à reprendre, avec des appareils plus perfectionnés que celui de Wild, l'étude des analyseurs à disparition de franges.

39. Analyseurs à pénombre. — Tous les polarimètres employés actuellement dans la pratique sont des appareils à pénombre. Un analyseur à pénombre est un appareil dans lequel le champ apparaît divisé en deux *plages* par une ligne de séparation fine, les vibrations pointées par les deux plages ayant des orientations légèrement différentes OA_1, OA_2 (fig. 77); l'angle 2φ qu'elles forment entre elles s'appelle **l'angle de pénombre**, l'angle φ qu'elles forment avec leur bissectrice OA est le demi-angle de pénombre.

Si la vibration rectiligne OP reçue par l'analyseur est dirigée suivant OA, c'est-à-dire fait des angles égaux avec les deux vibrations OA_1 et OA_2, les deux plages présentent des éclairements égaux (fig. 78, *b*) :

$$E = E_0 \sin^2 \varphi.$$

Ces éclairements sont très faibles par rapport à E_0 si l'angle φ est petit : il y a presque extinction, et c'est pour cette raison que l'appareil est dit

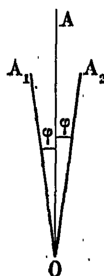


Fig. 77.

à pénombre. Si, à partir de cette position, la vibration incidente O P tourne d'un petit angle de O A vers O A_1, c'est-à-dire si elle se rapproche de la vibration pointée par la plage 1 (fig. 78, *a*), l'éclairement de cette plage diminue,

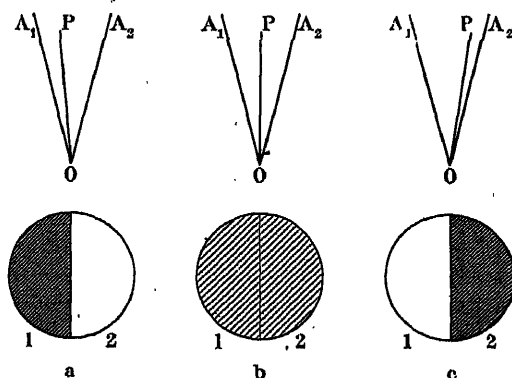


Fig. 78.

tandis que l'éclairement de la plage 2 augmente, puisque la vibration incidente s'écarte de la vibration pointée O A_2; c'est le contraire qui se produit si la rotation a lieu vers O A_2 (fig. 78, *c*). On détermine la direction d'une vibration en orientant l'analyseur à pénombre de façon à réaliser l'égalité d'éclairement des deux plages; une rotation $\Delta\alpha$ à partir de cette position produit un contraste d'autant plus grand que la variation relative $\Delta\alpha/\varphi$ de l'angle de la vibration incidente avec les vibrations pointées est plus grande, c'est-à-dire que l'angle de pénombre 2 φ est plus petit.

On remarquera que l'égalité d'éclairement des deux plages est encore réalisée lorsque la vibration incidente O P est perpendiculaire à la bissectrice O A de l'angle aigu des vibrations pointées (fig. 79) : mais son angle θ

avec ces dernières est alors voisin de 90°, l'éclairement des plages $E_0 \sin^2 \theta$ est très voisin de E_0 et ne varie pratiquement pas lorsqu'on tourne l'ana-

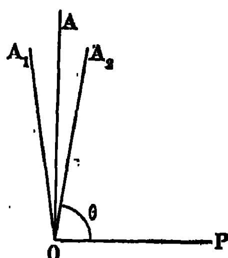


Fig. 79.

lyseur d'un petit angle. Cette position ne permet donc pas un pointé précis; *il faut toujours avoir soin, dans l'emploi d'un appareil à pénombre, de chercher d'abord les positions qui donnent l'extinction de chacune des plages* (O P dirigé suivant O A_1, puis O A_2), *puis de chercher à réaliser l'égalité d'éclairement par de petites rotations effectuées entre ces positions extrêmes.*

Nous avons supposé que les deux plages étaient entièrement symétriques; en réalité, dans la plupart des dispositifs, les pertes de lumière par réflexion et par absorption ne sont pas les mêmes pour les deux plages. Admettons, pour fixer les idées, que les pertes soient plus grandes pour la plage 1 que pour la plage 2 : si la vibration incidente O P est dirigée suivant la bissectrice O A, la plage 1 paraît moins éclairée, et il faut, pour établir l'égalité, rapprocher la vibration O P d'un angle α de la vibration O A_2 pointée par la plage 2 (fig. 80). Désignons par k_1 et k_2 les coefficients de

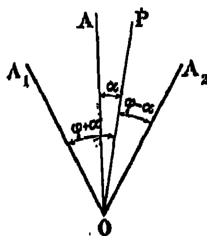


Fig. 80.

transmission des deux plages ($k_1 < k_2$); les angles de O P avec les vibrations pointées sont $\varphi + \alpha$ et $\varphi - \alpha$, les éclairements des deux plages sont $k_1 E_0 \sin^2 (\varphi + \alpha)$ et $k_2 E_0 \sin^2 (\varphi - \alpha)$; si l'angle φ est petit, il en est de même des angles $\varphi + \alpha$ et $\varphi - \alpha$, et l'égalité d'éclairement s'exprime par la condition :

$$\sqrt{k_1}\,(\varphi + \alpha) = \sqrt{k_2}\,(\varphi - \alpha) \qquad \alpha = \frac{\sqrt{k_2} - \sqrt{k_1}}{\sqrt{k_2} + \sqrt{k_1}}\,\varphi.$$

On voit que l'*angle* α, *qui caractérise la direction de la vibration pointée par l'analyseur à pénombre, dépend de la valeur de l'angle de pénombre* 2φ : *c'est ce qui se produit dans presque tous les analyseurs à angle de pénombre variable, y compris ceux à lame demi-onde* (§ 47); *il est indispensable de toujours prendre le zéro de l'appareil avec l'angle de pénombre employé aux mesures de rotation.* De plus, le rapport k_2/k_1 dépend généralement de la couleur de la lumière employée : *dans les mesures de précision, même avec un analyseur de Lippich, il faut reprendre le zéro lorsqu'on change la nature de l'éclairage.*

40. Sensibilité des appareils à pénombre. — Nous supposerons dans ce qui suit les coefficients de transmission k_1 et k_2 égaux à l'unité; les résultats de la discussion sont pratiquement les mêmes avec les formules complètes, telles qu'on les trouvera dans la thèse de Chaumont [**89**], dont nous suivrons en général le mode d'exposition. Nous prenons donc comme éclairement des plages à l'égalité la valeur :

$$E = E_0 \sin^2 \varphi.$$

Nous supposons cet éclairement uniforme, grâce à l'emploi des prismes polariseurs à champ normal; l'emploi des nicols ordinaires introduirait des erreurs supérieures à celles que nous allons calculer (§ 27). Si, à partir de la position d'égalité, la vibration incidente tourne d'un angle $\Delta\alpha$ vers OA_2, les éclairements deviennent :

$$E_1 = E_0 \sin^2 (\varphi + \Delta\alpha) = E + E_0 \frac{d\,(\sin^2\varphi)}{d\,\alpha} \Delta\alpha = E + 2E_0 \sin\varphi \cos\varphi\, \Delta\alpha,$$
$$E_2 = E_0 \sin^2 (\varphi - \Delta\alpha) = E - 2\, E_0 \sin\varphi \cos\varphi\, \Delta\alpha.$$

Calculons leur différence relative; le demi-angle de pénombre φ est toujours assez petit pour qu'on puisse, dans ce calcul, confondre son sinus et sa tangente :

$$\frac{E_1 - E_2}{E} = \frac{4}{\operatorname{tg}\varphi} \Delta\alpha = \frac{4\sqrt{E_0}}{\sqrt{E}} \Delta\alpha.$$

Soit ΔE la plus petite différence d'éclairement perceptible à l'œil; la sensibilité, c'est-à-dire la plus petite rotation $\Delta\alpha$ perceptible, est donnée par l'une ou l'autre des formules :

$$\Delta\alpha = \frac{\varphi}{4} \frac{\Delta E}{E}, \qquad \Delta\alpha = \frac{1}{4\sqrt{E_0}} \frac{\Delta E}{\sqrt{E}}.$$

L'expérience montre que la sensibilité relative $\Delta E/E$ de l'œil aux différences d'éclairement est, dans de larges limites, indépendante de la valeur

absolue E de l'éclairement : dans ces conditions, l'*erreur de pointé* $\Delta\alpha$ *est proportionnelle à l'angle de pénombre* 2φ, *et il y a avantage à réduire cet angle.* La valeur de $\Delta E/E$ dépend des observateurs, et aussi de la finesse de la ligne de séparation : on peut admettre, pour de bons appareils et des observateurs exercés, une valeur de l'ordre de $1/50$, de sorte qu'on aura $\Delta\alpha = \varphi/200$. La sensibilité atteindra la minute avec un angle de pénombre 2φ de l'ordre de $400'$, soit $6°40'$, le quart de minute pour $2\varphi = 100' = 1°40'$.

Mais, si on réduit trop l'angle de pénombre, l'éclairement E devient trop faible pour que l'œil conserve la même sensibilité : la courbe de la figure 81, dont les abscisses sont les valeurs de $\sqrt{E}$ et les ordonnées les

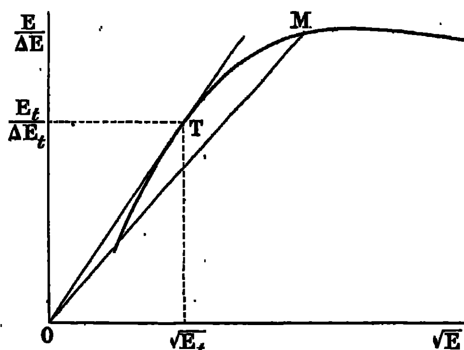


Fig. 81.

valeurs de $E/\Delta E$, montre que cette sensibilité diminue brusquement lorsque l'éclairement E de l'image rétinienne tombe au-dessous d'une certaine valeur. La quantité $\frac{\sqrt{E}}{\Delta E} = \frac{1}{\sqrt{E}} \cdot \frac{E}{\Delta E}$ est représentée, pour un point M de la courbe, par le coefficient angulaire de la droite OM qui le joint à l'origine : elle est maximum pour le point de contact T de la tangente O T. Pour un appareil et une source donnés, l'erreur de pointé $\Delta\alpha = \frac{1}{4\sqrt{E_0}} \cdot \frac{\Delta E}{\sqrt{E}}$ est donc minimum pour l'angle de pénombre qui donne à l'éclairement E la valeur E correspondant au point T. Le coefficient angulaire de la tangente O T diffère d'ailleurs assez peu du coefficient angulaire de la droite O M correspondant au point M à partir duquel la sensibilité de l'œil commence à diminuer; on peut adopter comme règle, pour obtenir la plus grande sensibilité possible, de *toujours donner à l'angle de pénombre la valeur qui correspond à l'éclairement le plus faible de tous ceux pour lesquels l'œil conserve sa sensibilité normale aux différences d'éclat.* Il est indispensable, dans les mesures de précision, de se placer dans des conditions où cet éclairement soit aussi faible que possible : *l'appareil doit être placé dans une chambre*

noire, la lampe enfermée dans une lanterne, les faisceaux lumineux canalisés dans des tubes opaques, de façon que l'observateur soit dans l'obscurité complète; les pointés ne seront effectués qu'après un séjour de quelques minutes dans l'obscurité, de façon que l'œil ait acquis sa sensibilité maximum. Il est facile, par l'observation de ces précautions, d'obtenir des pointés deux ou trois fois plus précis que dans un laboratoire éclairé.

Une fois l'angle de pénombre convenablement réglé, la quantité $\Delta E/\sqrt{E}$ a une valeur $\Delta E_t/\sqrt{E_t}$ qui ne dépend que des propriétés de l'œil : l'erreur de pointé $\Delta\alpha = \frac{1}{4\sqrt{E_0}} \frac{\Delta E_t}{\sqrt{E_t}}$ est alors inversement proportionnelle à la racine carrée de l'éclairement E_0 qu'aurait l'image rétinienne si on enlevait l'analyseur. Nous discuterons plus loin (§ 50) les conditions géométriques auxquelles doit satisfaire le faisceau lumineux; pour un appareil donné, E_0 est proportionnel à l'éclat de la source : *les mesures sont d'autant plus précises que la source est plus brillante, l'erreur de pointé variant en raison inverse de la racine carrée de son éclat.* Avec les flammes de sodium, il est difficile de réduire l'angle de pénombre 2φ au-dessous de $7°$, et l'erreur de pointé $\Delta\alpha$ au-dessous de 1 minute; en employant la radiation jaune ou la radiation verte de l'arc au mercure, on peut réduire l'angle de pénombre 2φ à des valeurs de l'ordre de $2°$, et l'erreur de pointé $\Delta\alpha$ peut descendre au-dessous de la demi-minute.

Examinons maintenant le rôle de la lumière parasite, provenant de la dépolarisation par diffusion ou par biréfringence; supposons, comme au paragraphe 35, qu'elle ait pour effet d'ajouter à l'éclairement des plages un éclairement constant e, que nous caractériserons encore par l'angle ψ défini par la relation $\text{tg}^2\psi = e/E_0$. Les relations écrites pour calculer la sensibilité deviennent alors, en confondant les sinus et les tangentes avec les angles :

$$E = E_0\,\text{tg}^2\psi + E_0 \sin^2\varphi = E_0(\psi^2 + \varphi^2), \qquad E_1 - E_2 = 4E_0\,\varphi\,\Delta\alpha;$$

$$\Delta\alpha = \frac{\psi^2+\varphi^2}{4\varphi}\frac{\Delta E}{E} = \frac{\varphi}{4}\frac{\Delta E}{E}\left(1 + \frac{\psi^2}{\varphi^2}\right),$$

La sensibilité n'est pratiquement pas diminuée tant que le demi-angle de pénombre φ reste nettement supérieur à l'angle ψ qui caractérise la lumière parasite : pour $\varphi = 2\psi$, l'erreur de pointé n'est augmentée que de 25 %. C'est de là que vient l'énorme supériorité des analyseurs à pénombre sur les analyseurs à extinction : dans ces derniers, l'erreur de pointé est de quelques dixièmes de l'angle ψ ; dans les premiers, elle peut être réduite, pour $\Delta E/E = 1/50$ et $\varphi = \psi$, au centième de cet angle. Dans les bons appareils, où ψ ne dépasse pas une dizaine de minutes, la lumière parasite n'empêche pas de faire des pointés au quart de minute, avec un angle de pénombre $2\varphi = 1°1/2$;

ans les mauvais, où ψ atteint 1^o, elle n'empêche pas d'obtenir la minute, vec $2\,\varphi = 6^o$.

II. *RÉALISATION DES ANALYSEURS A PÉNOMBRE*

41. Conditions générales. — Un analyseur à pénombre est en général onstitué par un prisme polariseur, en avant duquel est placé un système ptique qui modifie la vibration pointée par ce prisme, de façon à réaliser e *système de plages*. Pour obtenir dans chaque pointé la sensibilité optimum, l est nécessaire de pouvoir faire varier l'angle de pénombre suivant l'éclat e la source employée et la transparence de la substance étudiée : *un bon nalyseur à pénombre est nécessairement à pénombre variable*. Ce réglage est articulièrement nécessaire lorsqu'on veut effectuer des mesures pour des umières de couleurs différentes : non seulement les sources dont on dispose our produire les différentes radiations n'ont pas toutes le même éclat, mais ncore la sensibilité de l'œil n'est pas la même pour toutes les couleurs; vec un arc au mercure, il est nécessaire, pour que les différences d'éclairement soient perceptibles, d'employer des angles de pénombre beaucoup plus rands pour la radiation violette que pour la radiation jaune.

La sensibilité de l'œil aux différences d'éclairement entre les deux plages épend essentiellement de l'aspect de la ligne qui les sépare. Si les plages ont écartées l'une de l'autre et séparées par une ligne noire épaisse, ou si au ontraire elles sont partiellement superposées et paraissent séparées par ne ligne brillante, l'œil juge mal leurs différences d'éclairement; il faut, our que l'on puisse apprécier les plus petits contrastes, qu'elles soient éparées par une ligne extrêmement fine, qui s'évanouisse au moment de 'égalité d'éclairement, les deux plages semblant alors n'en plus faire qu'une eule, sans séparation visible. Ce résultat ne peut être atteint que si la ligne le séparation matérielle qui existe dans le système optique forme exactement son image sur la rétine : *il est indispensable de mettre la lunette d'obervation très soigneusement au point sur la ligne de séparation*; *la qualité ssentielle d'un analyseur à pénombre est de pouvoir donner, dans ces conditions, une ligne évanescente.*

On peut donner différentes dispositions aux plages; la plus courante st celle où le champ est séparé en deux parties par une ligne verticale fig. 82 *a*); une autre (fig. 82 *b*) est celle où les deux plages sont concentriques [90]; dans certains appareils, une plage est disposée au milieu de 'autre, soit sous forme de bande verticale (fig. 82 *c*), soit sous forme de couronne annulaire (fig. 82 *d*) : les constructeurs ont ainsi cherché à faciiter l'appréciation des contrastes, soit en donnant au champ un aspect plus symétrique, soit en cherchant à ce qu'ils produisent une sensation de relief [91]. Ces dispositions variées ne sont réalisables qu'avec certains types

d'analyseurs à pénombre, en particulier avec ceux à lame demi-onde; il ne semble pas qu'elles produisent un gain appréciable de sensibilité : la

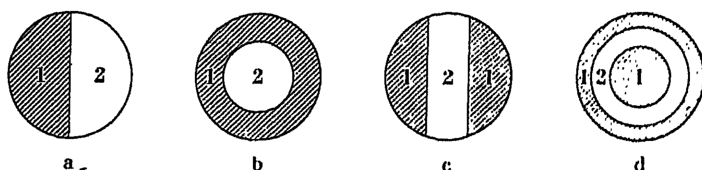


Fig. 82.

difficulté de réaliser une ligne de séparation évanescente est assez grande pour qu'on n'ait pas intérêt à l'augmenter par la complication de sa forme.

La sensibilité est au contraire un peu augmentée par l'emploi de trois plages pointant des vibrations différentes, les vibrations $O\,A'_2$ et $O\,A''_2$ pointées par les plages extrêmes étant presque identiques, tandis que la vibration $O\,A_1$ pointée par la plage centrale fait l'angle de pénombre $2\,\varphi$ avec la bissectrice $O\,A_2$ des deux autres (fig. 83); on donne à l'angle des

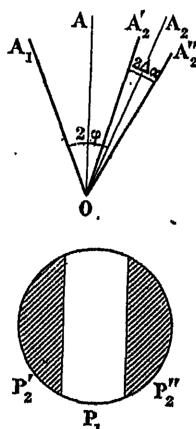


Fig. 83.

deux vibrations OA'_2 et OA''_2 une valeur $2\,\Delta\,\alpha$ égale au double de l'erreur de pointé de l'analyseur à deux plages à angle de pénombre $2\,\varphi$. Si la vibration incidente est dirigée suivant la bissectrice O A des directions $O\,A_1$ et $O\,A_2$, elle fait des angles $\varepsilon_1 = +\,\Delta\alpha/2$ et $\varepsilon_2 = -\,\Delta\,\alpha/2$, inférieurs à la sensibilité $\Delta\alpha$, avec les bissectrices des deux angles $A_1\,O\,A'_2$ et $A_1\,O\,A''_2$, et les trois plages P_1, P'_2, P''_2 paraissent également éclairées; il suffit de la faire tourner de $\Delta\,\alpha/2$ pour que l'un des deux angles ε devienne égal à $\Delta\,\alpha$, et qu'il apparaisse une différence d'éclairement perceptible à la ligne de séparation correspondante. L'appareil, réalisé par Lippich **[92]**, est de construction compliquée, et ne s'est guère répandu; on emploie encore moins un appareil à 4 plages proposé par Lummer **[93]**, dans lequel les vibrations pointées ont

la disposition qu'indique la figure 84, et où l'on doit apprécier à la fois

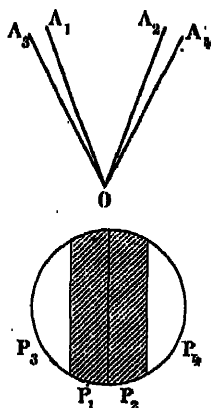


Fig. 84.

l'égalité d'éclairement des deux plages centrales P_1 et P_2 et l'égalité de leurs contrastes par rapport aux deux plages latérales P_3 et P_4.

42. Nicols coupés. — Le premier analyseur à pénombre qui ait été construit est celui de Jellett [**94**]. Sous sa forme initiale, il comportait un prisme biréfringent coupé suivi d'un nicol; sous sa forme définitive, il se compose simplement d'un nicol coupé : avant de recoller les deux morceaux de spath qui constituent le nicol, on coupe l'un d'eux suivant un plan longitudinal, on use les faces obtenues de façon à enlever un morceau de spath en forme de coin, et on les recolle au baume de Canada. Le nicol ainsi construit de trois morceaux présente, dans l'une de ses moitiés, deux parties dont les plans de section principale font un petit angle 2φ : s'il reçoit un faisceau de lumière polarisée tombant sur la moitié coupée, il se comporte comme deux nicols juxtaposés pointant deux vibrations faisant entre elles l'angle 2φ. Dans le prisme de Cornu [**95**], le nicol tout entier a été coupé suivant sa longueur, par un plan contenant la petite diagonale de la face d'entrée, et les deux parties ont été recollées après enlèvement d'un coin d'angle 2φ : le prisme est symétrique, et peut recevoir la lumière par une extrémité quelconque.

La ligne de séparation, sur laquelle on doit mettre au point, est ici assez mal définie, puisque les deux systèmes optiques sont accolés sur toute la longueur du prisme : elle peut difficilement être très fine. D'autre part, l'angle de pénombre 2φ est défini par la construction de l'appareil, et il est impossible de le modifier suivant l'éclat de la source. Aussi le nicol coupé n'est-il plus employé dans les polarimètres.

43. Prisme de Lippich. — Devant un analyseur à champ normal A_1, plaçons un second prisme de Glazebrook A_2 (fig. 85), de façon que les vibra-

tions O A_2 et O A_1 pointées par ces deux prismes fassent entre elles l'angle

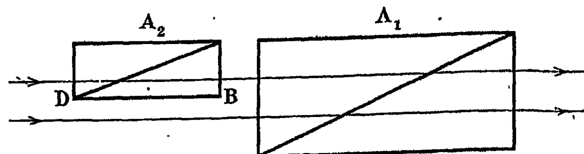


Fig. 85.

2φ (fig. 86) et recevons sur le système une vibration rectiligne O P faisant

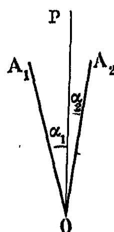


Fig. 86.

les angles α_1 et α_2 avec O A_1 et O A_2; soient k_1 et k_2 les coefficients de transmission des deux prismes. Pour la moitié du faisceau qui n'a pas traversé A_2, l'éclairement du champ est $E_1 = k_1 E_0 \sin^2 \alpha_1$; pour l'autre moitié, l'éclairement serait $k_2 E_0 \sin^2\alpha_2$, si le prisme A_1 n'existait pas; mais la vibration rectiligne, perpendiculaire à O A_2, que fournit le polariseur A_2, doit ensuite traverser le prisme A_1, qui ne laisse passer sans affaiblissement que la vibration perpendiculaire à O A_1 : l'éclairement est donc $E_2 = k_1 k_2 E_0 \sin^2 \alpha_2 \cos^2 2\varphi$, et l'égalité des éclairements est réalisée pour :

$$\sin^2 \alpha_1 = k_2 \cos^2 2\varphi \sin^2 \alpha_2.$$

L'angle 2φ est petit; pour $2\varphi = 6^0$ par exemple, $\cos^2 2\varphi$ est égal à 0,99 et peut être confondu avec l'unité; si l'on admet aussi que k_2 est égal à 1, les éclairements sont les mêmes que si l'on avait deux prismes identiques juxtaposés, pointant les vibrations O A_1 et O A_2 : *l'analyseur se comporte comme le nicol coupé de Jellett-Cornu, avec l'avantage qu'il est facile de faire varier l'angle de pénombre, en modifiant l'angle 2φ des sections principales des prismes.*

Sous la forme schématique que représente la figure 85, l'analyseur ne permettrait pas d'obtenir une ligne de séparation fine : l'arête B, sur laquelle on met au point, peut être parfaitement taillée, mais l'arête D, où aboutit la face de jonction, a nécessairement une certaine épaisseur et projette une ombre entre les deux plages; la face latérale B D supprime d'autre part une partie des rayons qui éclairent un point du champ voisin de l'a-

rête B. L'obtention d'une ligne de séparation fine a été rendue possible grâce à une construction spéciale imaginée par Lippich [**96**]. La face latérale B D (fig. 87) est inclinée de 1 ou 2 degrés sur le rayon moyen du faisceau,

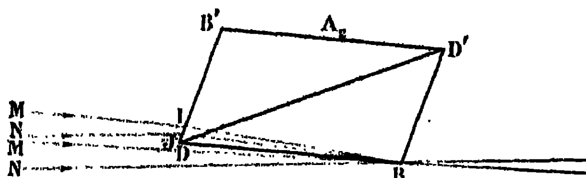


Fig. 87.
Le diaphragme M N est situé à gauche, à une distance de l'ordre de 30 ou 50 fois la longueur DB.

ceau, de façon qu'un point B de l'arête qui sert de ligne de séparation puisse être éclairé sans diaphragmation par tout le faisceau M B, N B que définit le diaphragme M N placé contre le polariseur; d'autre part, l'angle D B D' est un peu obtus (93 à 94°) de façon que le faisceau subisse un petit déplacement latéral à la traversée du petit prisme A_2, et que le point B puisse également être éclairé, sans diaphragmation par la face B D ou par l'arête D, par tout le faisceau M I B, N J B. Bien entendu, le prisme A_2 est taillé de façon à être à champ normal : Lippich y dispose l'axe optique du spath perpendiculairement à la face latérale B D.

L'analyseur de Lippich est certainement le meilleur des analyseurs à pénombre et il est adopté aujourd'hui par tous les constructeurs pour les appareils de précision. Il permet d'obtenir des plages d'éclairement parfaitement uniforme, séparées par une ligne très fine, si l'arête B est soigneusement taillée, et si le constructeur a bien réglé l'inclinaison du petit prisme par rapport au faisceau. Il est très facile de faire varier l'angle de pénombre, en faisant tourner le petit prisme par rapport au grand; il faut seulement, dans la pratique, faire attention qu'une rotation β du petit prisme, c'est-à-dire de la vibration O A_2 (fig. 86), fait tourner de $\beta/2$ la vibration O A, bissectrice de O A_1 et O A_2, pointée par l'analyseur; *la rotation n'est d'ailleurs pas exactement* $\beta/2$, car la vibration pointée fait un petit angle avec la bissectrice, à cause surtout des pertes de lumière par réflexion sur les faces du petit prisme, qui sont de l'ordre de 8 % (k_2 = 0,92) : *il est nécessaire de toujours prendre le zéro avec la radiation et la pénombre même qui servent aux mesures* (§ 39) [**97** à **99**]. En lumière blanche, l'extinction a lieu simultanément pour toutes les couleurs dans chaque plage, et elle peut être parfaite même avec des sources très intenses : comme le coefficient de transmission k_2 du petit prisme ne varie que lentement avec la longueur d'onde, *l'analyseur de Lippich peut être employé en lumière blanche.*

44. Modifications de l'analyseur de Lippich. — Le seul reproche que l'on puisse faire à cet analyseur est la fragilité du spath, qui rend difficile

au constructeur l'obtention d'une arête B parfaitement fine et expose cette arête à des accidents au cours de l'usage de l'appareil; c'est, d'ailleurs, pour rendre le travail moins difficile que l'arête B est disposée perpendiculairement à l'axe optique, et non pas parallèlement comme dans le prisme de Glazebrook. La Maison Jobin et Yvon remplace le petit prisme de Lippich par un prisme de quartz, dont les faces sont inclinées comme celles du prisme de Lippich, mais qui agit, au point de vue de la polarisation de la lumière, comme les appareils étudiés au paragraphe 33 : la séparation angulaire des deux faisceaux polarisés à angle droit qu'il fournit est suffisante pour que l'un d'eux puisse être arrêté par un diaphragme convenablement disposé.

Un analyseur analogue à celui de Lippich a été construit par Brace [**100**], en remplaçant les prismes polariseurs par des lames de spath inclinées immergées dans de la monobromonaphtaline (cf. § 25). Le liquide est contenu dans une cuve cylindrique; deux lames de spath, dont l'une occupe toute la section du tube et l'autre n'en occupe que la moitié, jouent le rôle des prismes A_1 et A_2; la ligne de séparation est constituée par le bord de la demi-lame : comme l'épaisseur du spath peut être réduite à 1/10 de millimètre, la ligne de séparation est très fine. D'après les physiciens américains du Bureau of Standards, cet analyseur est le plus sensible de tous; mais il est trop fragile, et ne peut être employé qu'exceptionnellement par des expérimentateurs habiles et pour des recherches de haute précision.

On peut également rapprocher de l'appareil de Lippich l'analyseur employé dans les polarimètres industriels à angle de pénombre fixe par la maison Hilger. Il se compose de deux nicols indépendants A_1, A_2 et de deux lames de verre inclinées L_1, L_2 qui juxtaposent les deux faisceaux suivant l'arête B (fig. 88) : l'arête de séparation est donc en verre, et non en quartz.

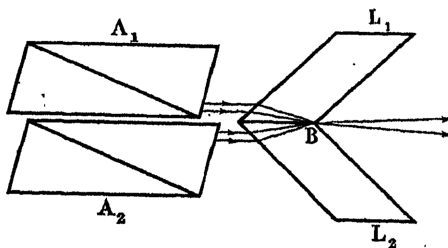


Fig. 88.

45. Biquartz de Soleil. — Le *biquartz de Soleil* [**101**] se compose de deux lames de quartz Q_1, Q_2 perpendiculaires à l'axe, l'une droite et l'autre gauche, d'épaisseurs égales, recouvrant chacune la moitié du champ (fig. 89); l'épaisseur est de 3 mm, 75 et la rotation pour la radiation jaune du sodium est de 82°; pour cette radiation, et quelle que soit l'orientation du biquartz,

ıne vibration rectiligne incidente O P donne, dans les deux moitiés du champ, leux vibrations O A_1 et O A_2 symétriques par rapport à O P, qui font

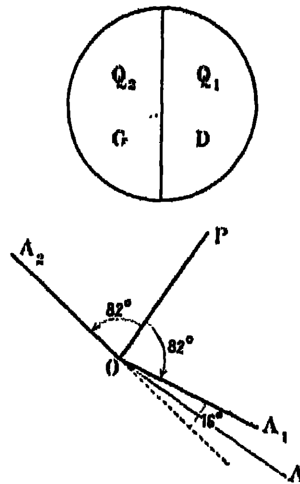


Fig. 89.

ıtre elles un angle $2\varphi = 16^o$: lors de la rotation du nicol analyseur, l'apıreil se comporte comme un analyseur à pénombre d'angle de pénombre φ, et l'égalité d'éclat est réalisée lorsque la vibration O A éteinte par le col est perpendiculaire à O P.

Le biquartz de Soleil a en réalité été conçu pour être employé en luière blanche. A cause de la dispersion rotatoire du quartz, une vibration ctiligne incidente O P donne des vibrations émergentes O R_1,..., O V_1, R_2,..., O V_2 (fig. 90), dont les angles avec O P varient d'environ 50° à 150°

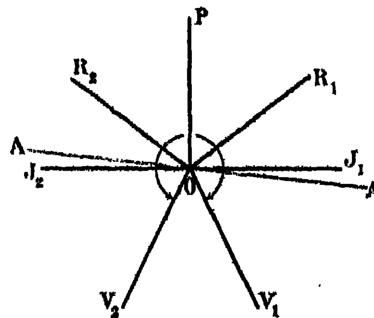


Fig. 90.

squ'on passe du rouge au violet; les vibrations O J_1, O J_2 correspondant jaune moyen ($\lambda = 0^\mu,550$) ont tourné exactement de 90°, et sont comtement arrêtées par le nicol analyseur lorsque la vibration qu'il éteint perpendiculaire à O P. Les radiations jaunes manquent alors totale-

ment dans la lumière transmise; les deux plages, qui ont le même aspect par raison de symétrie, présentent une teinte lie-de-vin, résultant de la superposition des radiations rouges et bleues-violettes. Tournons alors le nicol d'un petit angle vers la droite, de façon à amener la vibration qu'il éteint dans la position O A (fig. 90) : comme nous avons augmenté l'angle de O A avec O R_1 et diminué son angle avec O V_1, la proportion de radiations rouges contenues dans la lumière qui éclaire la plage droite augmente, tandis que la proportion de lumière bleue diminue, et la teinte vire au rouge; dans la plage gauche, où la vibration éteinte se rapproche de O R_2 et s'écarte de O V_2, la teinte vire au contraire au bleu. L'épaisseur de 3 mm, 75 a été choisie pour donner la teinte dont les variations sont les plus rapides (*teinte sensible* ou *teinte de passage*) : une rotation de quelques minutes suffit à faire apparaître entre les deux plages une différence de teintes perceptible. Cette précision est d'ailleurs inférieure à celle des analyseurs à pénombre actuels, parce que les vibrations telles que O R_1, OR_2 qui éclairent effectivement les plages sont trop éloignées de la direction J_1 OJ_2, autrement dit parce que l'angle de pénombre est trop grand : le biquartz de Soleil n'est plus employé dans les polarimètres.

46. Analyseurs à lame douée du pouvoir rotatoire. — Dans ces appareils, on modifie l'orientation de la vibration pointée dans l'une des plages de l'analyseur en couvrant la moitié du champ par une lame qui produit une petite rotation du plan de vibration de la lumière qui la traverse (fig. 91).

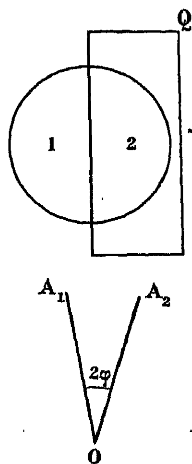


Fig. 91.

Glan [102] emploie à cet effet une lame mince de quartz perpendiculaire Q, d'une épaisseur de 1 ou 2 dixièmes de millimètre : la vibration O A_1 pointée par la plage 1 est perpendiculaire à la section principale du nicol analyseur, la vibration O A_2 pointée par la plage 2 fait avec elle un angle

2φ égal à la rotation produite par la lame Q, soit, pour le jaune, environ 2° par dixième de millimètre. La lame étant très mince, la ligne de séparation peut être très fine. A cause de la dispersion rotatoire du quartz, le zéro dépend de la longueur d'onde : Nakamura **[103]** réalise un appareil utilisable en lumière blanche en disposant sur les deux plages deux lames minces de quartz, l'une droite et l'autre gauche. Pour éviter d'avoir à tailler des lames de quartz trop minces, Poynting **[104]** accole l'une à l'autre, suivant un diamètre du champ, deux lames de même signe, d'épaisseurs légèrement différentes; il simplifie encore la construction en remplaçant le quartz par un liquide actif, renfermé dans une cuve qui contient une lame de verre occupant la moitié de sa section : l'angle de pénombre est alors la rotation produite par une épaisseur de liquide égale à celle de cette lame, la ligne de séparation est le bord de la lame. Lord Rayleigh **[105]** a employé cet appareil en prenant comme liquide actif une solution de sucre; il obtenait un angle de pénombre de 2° avec une lame de 4 mm, 75. Darmois **[106]** prend comme liquide du limonène, dont la rotation est d'environ 1° par millimètre : il est ainsi possible d'employer une lame de verre assez mince pour avoir une ligne de séparation fine.

L'analyseur de Poynting-Darmois peut rendre des services dans un laboratoire, à cause de la facilité de sa réalisation; mais il ne peut pas être employé dans les polarimètres, parce que l'angle de pénombre y est invariable; les modifications par lesquelles Poynting lui-même et Macé de Lépinay **[107]** ont essayé de rendre cet angle variable ne paraissent guère pratiques. L'analyseur à liquide actif présente d'ailleurs l'inconvénient d'introduire sur le trajet du faisceau des lames de verre, qui risquent toujours de produire de la lumière parasite par biréfringence.

Le même reproche peut être fait aux analyseurs imaginés par Poynting **[108]**, Milne **[109]**, Wright **[110]**, dans lesquels la rotation de la vibration sur l'une des plages est produite par la traversée d'une lame de verre oblique (cf. § 4); la biréfringence du verre est encore plus gênante dans l'analyseur de Lummer **[111]**, dans lequel des rotations de sens inverse sont produites sur les deux plages par réflexion totale et par réflexion métallique à l'intérieur d'un prisme rectangle dont la face hypoténuse est argentée sur une partie de la surface.

47. Analyseur à lame demi-onde. — Considérons une lame mince de quartz d'épaisseur e, dont les faces parallèles entre elles sont parallèles à l'axe optique, et une onde plane incidente monochromatique parallèle à la lame. Nous avons vu (§ 19) que la traversée de la lame introduit, entre les deux vibrations perpendiculaire et parallèle à l'axe optique, une différence de marche $\delta = (n_e - n_o)\,e$; si l'épaisseur est telle que cette différence de marche soit égale à une demi-longueur d'onde, la lame est dite *demi-*

onde; la différence des durées de trajet est alors égale à une demi-période : si les deux vibrations rectangulaires ont même phase à l'entrée de la lame, elles sont en opposition de phase à la sortie.

Prenons comme plan de figure le plan de l'onde, et soit O x la direction de l'axe optique de la lame demi-onde : supposons que la vibration incidente soit une vibration rectiligne dont la direction O P fait un angle α avec O x (fig. 92). La variable lumineuse est représentée par un vecteur

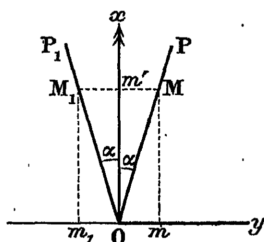


Fig. 92.

O M, dont la direction est toujours O P, et qui peut être considéré comme la résultante de deux vecteurs Om et Om', dont les vibrations ont même phase : les points m et m' passent en même temps par l'origine O, et se trouvent en même temps sur les parties positives des axes Ox et Oy. A la sortie de la lame demi-onde, la vibration ordinaire Om a acquis une avance d'une demi-période sur la vibration extraordinaire Om' : lorsque le point vibrant m' se trouve dans la même position m' déjà figurée, le point vibrant m se trouve dans la position m_1 symétrique de m par rapport à l'origine; la résultante des deux vecteurs Om_1 et Om' est un vecteur O M_1 qui est symétrique de O M par rapport à Ox et est par suite porté par une droite fixe O P_1. *La traversée d'une lame demi-onde remplace la vibration rectiligne incidente par une autre vibration rectiligne de même amplitude, symétrique de la première par rapport à l'axe optique de la lame de quartz.*

L'analyseur à lame demi-onde, imaginé par Laurent en 1874 [**112** et

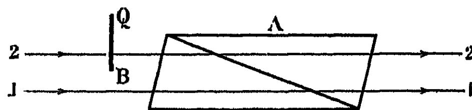


Fig. 93.

113] est constitué par une lame demi-onde Q placée devant le nicol analyseur A, de façon à recouvrir la moitié du champ (fig. 93); son axe optique Ox fait un petit angle φ avec la vibration O A_1 pointée par le nicol (fig. 94). Lorsque la vibration rectiligne incidente est dirigée suivant O A_1, la plage 1, où le faisceau n'a pas traversé la lame Q, est à l'extinction; lorsqu'elle est dirigée suivant la direction O A_2, symétrique de O A_1 par rapport à Ox,

la traversée de la lame demi-onde la remplace par une vibration dirigée suivant O A_1 et la plage 2, où se trouve la lame demi-onde, est éteinte. Les deux plages de l'appareil pointent donc les deux vibrations d'orientations OA_1

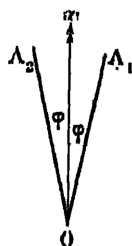


Fig. 94.

et O A_2, *l'angle de pénombre est égal à 2 φ, et l'égalité d'éclairement est réalisée quand la vibration incidente est orientée suivant l'axe optique* O*x* *de la lame*, ce qui est évident *a priori*, puisqu'elle traverse alors le quartz sans altération.

La différence $n_e - n_o$ des deux indices du quartz pour la radiation jaune du sodium ($\lambda = 0\mu,589$) est égale à 0,0091 ; l'épaisseur d'une lame demi-onde, définie par la relation $(n_e - n_o)\,e = \lambda/2$, est de 32 microns (0,032 mm). Il n'est pas impossible de tailler des lames aussi minces; leur obtention est pourtant trop délicate pour qu'on puisse les employer couramment. Mais les propriétés caractéristiques de la lame demi-onde sont présentées par toutes les lames qui produisent un retard égal à un nombre impair de demi-périodes : l'épaisseur de la lame peut être égale à un nombre impair quelconque de fois 32 μ. Les constructeurs français emploient généralement des lames d'épaisseur 32 μ × 3, soit un peu moins d'un dixième de millimètre.

La lame étant très mince, la ligne de séparation, qui est formée par son bord B, est très fine; la lame peut être découpée suivant une forme quelconque, annulaire par exemple, et se prête ainsi facilement à l'obtention de plages concentriques (§ 41). Il est d'autre part facile de faire varier l'angle de pénombre, en tournant l'analyseur A par rapport à la lame Q (fig. 93). Théoriquement, cette rotation ne modifie pas la position du zéro : la vibration pointée est toujours dirigée suivant l'axe O*x* de la lame; nous avons déjà dit qu'il y avait en réalité un léger déplacement du zéro, dû aux pertes de lumière par réflexion sur les faces de la lame demi-onde (§ 39).

48. Influence de l'inexactitude de la lame demi-onde. — L'analyseur à lame demi-onde constitue, lorsque la lame est exactement demi-onde pour la radiation monochromatique employée, un analyseur excellent; si le prisme A est à champ normal, il est aussi bon que celui de Lippich. Mais le retard $(n_e - n_o)\,e$, qui varie peu d'une extrémité du spectre à l'autre, n'est pas égal à un nombre impair de demi-longueurs d'onde pour toutes les radiations; on doit donc considérer qu'on se sert d'une lame inexacte toutes les

fois que la lumière utilisée pour une mesure n'est pas rigoureusement monochromatique, ou qu'on effectue avec le même appareil une série de mesures en employant successivement des lumières monochromatiques de couleurs différentes.

Remarquons d'abord que, quelle que soit l'épaisseur de la lame de quartz, une vibration rectiligne parallèle à son axe O x est toujours transmise sans altération, et fournit toujours l'égalité d'éclairement des deux plages. *La valeur de l'azimut obtenue par le pointé est toujours correcte*, que la vibration rectiligne incidente soit une radiation monochromatique de longueur d'onde quelconque, ou qu'elle soit constituée par la superposition d'un nombre quelconque de radiations monochromatiques.

Mais cela ne suffit pas pour que le pointé soit possible : il faut encore que l'éclairement E_2 de la plage 2, où se trouve la lame de quartz, varie lorsqu'on fait tourner la vibration incidente d'un petit angle $\Delta\alpha$ par rapport à l'analyseur, et le pointé n'est bon que si cette plage semble s'éteindre lorsque la vibration incidente occupe la position O A_2 symétrique de O A_1 (fig. 94). Or, si la différence de phase produite par la lame n'est pas égale à π, une vibration dirigée suivant O A_2 ne donne pas, après traversée de la lame Q_1 une vibration rectiligne : elle donne une vibration elliptique, qu'il est impossible d'éteindre par le nicol A, et la sensibilité de l'appareil se trouve diminuée.

Supposons que la lame, au lieu d'introduire une différence de phase égale exactement à π, introduise une différence de phase égale à $\pi + \varepsilon$. En reprenant les notations du paragraphe 40, on démontre que, pour une vibration incidente O P faisant l'angle $\Delta\alpha$ avec O x et l'angle $\varphi + \Delta\alpha$ avec O A_1 (fig. 95), l'éclairement de la plage 2 est :

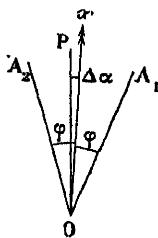


Fig. 95.

$$E_2 = E_0 \left[\sin^2 (\varphi - \Delta\alpha) + \sin 2\,\Delta\alpha \sin 2\varphi \sin^2 \frac{\varepsilon}{2}\right] =$$

$$= E - 2E_0 \sin\varphi \cos\varphi\, \Delta\alpha + 4E_0 \sin\varphi \cos\varphi \sin^2 \frac{\varepsilon}{2}\, \Delta\alpha;$$

un calcul analogue à celui du paragraphe 40 conduit alors à exprimer la sensibilité par la formule :

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\cos^2 \varepsilon/2}\ \frac{\varphi}{4}\ \frac{\Delta E}{E}.$$

Pour que l'erreur de pointé soit augmentée d'un tiers de sa valeur, il faut que $\cos^2 \varepsilon/2$ soit égal à 0,75, ce qui donne $\varepsilon = 60^o$: *il est encore possible de faire d'excellents pointés avec une lame demi-onde fausse d'un tiers de sa valeur; on peut donc employer une même lame demi-onde dans un intervalle spectral assez étendu.* C'est ainsi qu'une lame de 32 μ, exactement demi-onde pour la raie jaune du sodium, fournit des pointés presque aussi précis avec la raie verte du mercure (λ = 546 mμ), pour laquelle son retard est $180^o + 14^o$; l'erreur n'est augmentée que de 50 % lorsqu'on emploie la raie violette du mercure (λ = 436 mμ), pour laquelle le retard est $180^o + 73^o$. Le pointé reste encore suffisamment précis si la vibration à pointer est constituée par de la lumière blanche; il apparaît bien des colorations dans la plage où se trouve la lame demi-onde, mais, comme l'œil est beaucoup plus sensible aux radiations moyennes qu'aux radiations extrêmes du spectre, leur teinte reste assez sombre pour n'être pas gênante. *Il est parfaitement possible d'équiper avec des lames demi-onde les saccharimètres destinés aux mesures en lumière blanche, d'autant qu'on emploie généralement ces appareils avec une cuve de bichromate qui ne laisse passer que les radiations rouges et jaunes* (§ 58).

Ces conclusions ne sont valables que pour une lame introduisant un retard égal à une seule demi-longueur d'onde. La lame ordinaire des constructeurs français, trois fois plus épaisse, correspond à des valeurs de ε trois fois plus grandes, et est loin d'être utilisable d'une extrémité à l'autre du spectre visible; les lames plus épaisses, comme celles qu'employait Lippich [**114**], ne sont utilisables qu'avec une seule radiation, qui doit être strictement monochromatique. Enfin, il ne faut pas confondre le problème que nous avons étudié, du pointé d'une vibration rectiligne O P de lumière blanche, avec le problème du pointé de la vibration fournie par une substance active traversée par un faisceau lumineux non monochromatique; dans ce dernier cas, la lumière étudiée se compose de vibrations ayant des orientations différentes suivant la longueur d'onde, et l'on ne peut que déterminer une direction moyenne : le calcul et l'expérience (cf. § 75) montrent que cette direction moyenne n'est pas la même avec l'analyseur à lame demi-onde qu'avec l'analyseur de Lippich [**114**].

En somme, bien que cela ne soit pas rigoureusement indispensable, *il vaut mieux, toutes les fois que l'on ne doit pas se borner à l'emploi d'une seule radiation parfaitement pure, renoncer à l'analyseur à lame demi-onde pour employer l'analyseur de Lippich* : on aura ainsi, pour chaque radiation, le maximum de sensibilité possible, et on réduira au minimum les erreurs provenant de l'insuffisance de purification de la lumière monochromatique.

CHAPITRE IV

LES APPAREILS DE MESURE DES ROTATIONS

I. *POLARIMÈTRES*

49. Montage d'un analyseur à pénombre. — Dans la pratique, la vibration rectiligne à analyser est toujours une vibration produite par un prisme polariseur P et modifiée par un système M, dont on veut étudier les propriétés optiques; le système M est, soit un corps doué de pouvoir rotatoire, soit un corps produisant de la lumière elliptique suivi d'un compensateur qui ramène la vibration à être rectiligne (cf. §§ 95 et 97). Le faisceau lumineux qui peut traverser l'appareil est limité par deux diaphragmes T et T′ (fig. 96); l'un de ces diaphragmes T′ est toujours situé dans le plan qui contient la ligne de séparation B des deux plages, l'autre T est placé à l'endroit où le faisceau est le plus étroit : nous le supposerons placé contre le polariseur P.

Les ouvertures des prismes polariseurs P et A, ainsi que celles des appareils (tubes polarimétriques) placés en M, sont telles que tout rayon R R′ passant à l'intérieur des diaphragmes T et T′ les traverse sans obstacle. Comme la sensibilité augmente avec l'éclairement de l'image rétinienne (§ 40), il est nécessaire d'utiliser effectivement tout le flux lumineux que l'appareil peut transmettre. Il faut donc disposer la source de façon qu'il y ait effectivement de la lumière transportée par le rayon R R′ : on y arrive en disposant en avant du polariseur une lentille L_1 qui forme sur le diaphragme T une image réelle de la source lumineuse S.

Il faut d'autre part que tous les rayons R R′ concourent effectivement à la formation de l'image rétinienne; la lunette d'observation L_2 L_3, qui permet à l'œil de mettre au point sur la ligne de séparation B, doit fournir du diaphragme T une image réelle T_1, qui jouera le rôle de cercle oculaire; elle comporte en T_1 un œilleton définissant la position qu'il convient de donner à l'œil. *Un point quelconque de l'une ou l'autre des plages reçoit ainsi des rayons provenant de tous les points de la source dont l'image définitive se forme à l'intérieur de l'anneau oculaire* T_1, *et les deux plages ont un éclairement uniforme, même si la source n'a pas exactement le même éclat en tous ses points.* Si les rayons ne suivent pas la même marche pour les deux plages, ce qui est le cas dans l'analyseur de Lippich, et si les faisceaux correspondant aux deux plages donnent des cercles oculaires T_1 qui ne sont pas exac-

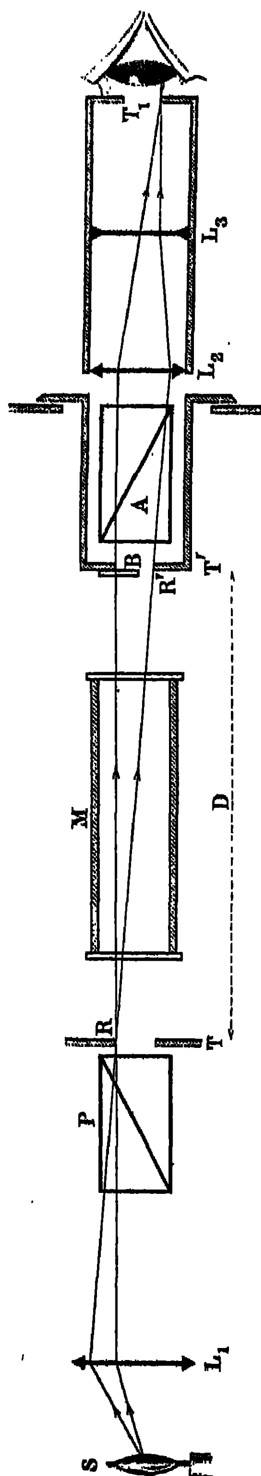


Fig. 96.

tement confondus, il faut veiller à ce que les deux cercles oculaires soient tous deux compris à l'intérieur de la pupille de l'œil.

Soient d et d' les diamètres des diaphragmes T et T', D leur distance; soient d_1, d'_1 et D_1 les dimensions correspondantes pour les images qu'en fournit la lunette d'observation, et $\alpha = d'_1/D_1$ le diamètre sous lequel l'œil, placé en T_1, voit les plages. D'après un théorème connu d'optique géométrique, on a, quelle que soit la construction de la lunette d'observation :

$$\frac{dd'}{D} = \frac{d_1 d'_1}{D_1} = \alpha\, d_1.$$

Désignons par l la valeur commune de ces quantités, et par e_0 l'éclat de l'image définitive de la source; lorsque l'analyseur est supprimé, le flux lumineux reçu par l'œil est :

$$\Phi_0 = e_0\, \frac{\pi d_1^2}{4}\, \frac{\pi d_1'^2}{4}\, \frac{1}{D_1^2} = \frac{\pi^2}{16}\, e_0\, l^2,$$

et l'éclairement correspondant de l'image rétinienne est, en désignant par $\alpha\delta$ son diamètre :

$$E_0 = \frac{\Phi_0}{\pi\alpha^2\delta^2/4} = \frac{\pi}{4\,\delta^2}\, e_0\, \frac{l^2}{\alpha^2} = \frac{\pi}{4\,\delta^2}\, e_0\, d_1^2.$$

La quantité δ, rapport du diamètre de l'image rétinienne au diamètre apparent de l'objet examiné, est une donnée caractéristique de l'œil. L'éclat e_0 serait égal à l'éclat de la source, si l'appareil transmettait intégralement le flux lumineux; en réalité, l'éclat apparent de la source est d'abord réduit de moitié par la polarisation par le prisme P, puis réduit d'une fraction plus ou moins importante par les réflexions et l'absorption; pour un appareil de type donné, on peut admettre que e_0 est proportionnel à l'éclat de la source. On peut donc dire que *la sensibilité, qui est proportionnelle à la racine carrée de l'éclairement* E_0 (§ 40), *est proportionnelle à la racine carrée de l'éclat* e_0 *de la source et au diamètre* d_1 *de l'anneau oculaire.*

50. Conditions de l'observation visuelle. — Nous avons supposé que tout le flux Φ_0 pénètre dans l'œil, c'est-à-dire que le cercle oculaire T_1 est plus petit que la pupille de l'œil. Le raisonnement précédent montre que l'*on obtient la sensibilité maximum lorsque d_1 est égal au diamètre de cette pupille, c'est-à-dire environ à* 5 mm : *c'est cette condition qu'on s'efforcera de réaliser dans le montage de l'appareil.*

Il faut d'autre part donner au diamètre apparent α des plages une valeur suffisante pour que l'œil apprécie commodément leurs différences d'éclairement; mais la rétine n'est sensible que sur une très petite surface (tache jaune) et il est absolument inutile que l'image rétinienne ait des dimensions supérieures à celles de cette surface. On est ainsi conduit, d'après Chaumont [**115**], à donner à l'angle α une valeur égale à 1° (diamètre apparent double de celui de la Lune), soit 0,017 radian. *On obtient donc la meilleure sensibilité possible en donnant à la quantité l la valeur* $0{,}017 \times 0{,}5 = 1/114$ cm.

Les diamètres d et d' des diaphragmes T et T′ seront choisis de façon à réaliser cette valeur de l : si par exemple, pour des raisons d'encombrement de l'appareil, on choisit $D = 60$ cm, et si l'on prend des diaphragmes égaux, on devra prendre $d = d' = \sqrt{Dl} = 7$ mm, 2. Si l'on dispose de prismes polariseurs P et A plus gros, on peut chercher à les écarter davantage, de façon à pouvoir utiliser toute leur ouverture : la lunette peut ainsi moins grossir la ligne de séparation, ce qui la fait paraître plus fine; si par exemple on peut prendre $d = d' = 1$ cm, on choisira $D = 114$ cm.

Les différents rayons du faisceau défini par les deux diaphragmes T et T′ ne sont pas rigoureusement parallèles; le rayon extrême R R′ (fig. 96 et 97) fait avec l'axe du faisceau un angle :

$$\beta = \frac{d + d'}{2D}.$$

Chaumont a montré que le cas le plus favorable est celui où le diaphragme T est rejeté à l'infini : on a alors $d'/D = 0$ et $d/D = l/d'$; d'où $\beta = l/2d'$; pour $d' = 1$ cm, on a $\beta = 1/228 = 15'$. Dans la pratique, on prend le plus souvent des diaphragmes égaux ($d = d' = \sqrt{Dl}$) pour utiliser le mieux possible les prismes A et P dont les ouvertures sont généralement égales; on a alors $\beta = d/D = l/d$, soit, pour $d = 1$ cm, $\beta = 30'$. On peut encore écrire $\beta = \sqrt{l/D}$, ce qui montre que le parallélisme est d'autant mieux réalisé que les diaphragmes sont plus éloignés. Schulz [**116**] a montré que le *défaut de parallélisme n'entraîne pas en saccharimétrie d'erreurs relatives supérieures à* 1/1000, *à condition que* D *soit supérieur à* 40 cm ($\beta = 50'$).

Une fois que l'on a choisi les dimensions des diaphragmes T et T′ et leur distance, il reste à choisir la lunette d'observation de façon qu'elle

donne du diaphragme T′ une image située à la distance D_1 de vision distincte et vue sous l'angle α, et du diaphragme T une image réelle sur laquelle on placera un œilleton; il est commode, pour réduire la distance de l'observateur à l'analyseur, d'employer un viseur formé d'une lentille convergente et d'une lentille divergente. La figure 97 donne le schéma

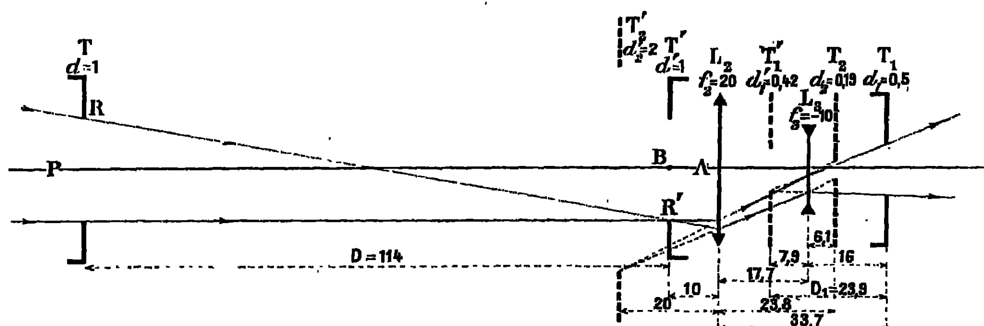


Fig. 97.

L'échelle des diamètres est 20 fois celle des longueurs.

d'un tel viseur, pour un faisceau polarimétrique défini par des diaphragmes égaux, de diamètres $d = d' = 1$ cm, séparés par une distance $D = 114$ cm; T_2 et T'_2 y désignent les images fournies par la lentille L_2, T_1 et T'_1 les images définitives fournies par L_3; l'image T'_1 des plages se trouve à 24 cm de l'œil, placé à l'œilleton T_1, et est vue sous un angle de 1° (1). La lentille L_2 peut généralement être placée à peu près dans le plan du cercle divisé : l'œil n'est qu'à une trentaine de centimètres de ce cercle et l'observateur peut facilement manœuvrer les boutons qui commandent sa rotation sans avoir à allonger le bras de façon exagérée.

51. Polarimètres à pénombre industriels. — Le montage que nous venons de décrire est celui qu'emploient toujours les physiciens, en disposant les différents appareils qui le constituent sur une table parfaitement rigide, ou mieux sur un banc d'optique. Il permet d'étudier les propriétés optiques d'un corps lorsqu'elles entraînent la production de lumière elliptique, en disposant un compensateur approprié entre ce corps et le système de plages. Pour les mesures polarimétriques proprement dites, il présente l'avantage que la mise au point sur la ligne de séparation B n'est pas modifiée par l'introduction ou l'enlèvement du tube polarimétrique M (fig. 96); elle est encore réalisable et les mesures sont encore possibles lorsque le liquide qui remplit M est légèrement trouble. Son seul défaut est que la ligne de sépa-

(1) Un tel viseur ne comporte pas de possibilité de mise au point pour un observateur dont la vue ne serait pas normale; un observateur presbyte devra, pour l'utiliser, conserver le lorgnon dont il se sert habituellement pour lire.

ration B tourne lorsqu'on tourne l'analyseur; cet inconvénient a paru jusqu'ici prohibitif aux constructeurs de polarimètres industriels, qui s'attachent, en général, à obtenir une ligne de séparation restant toujours verticale [1]. En fait, ce montage ne semble avoir été adopté que dans un polarimètre d'étudiant construit par la maison Hilger (fig. 98), appareil

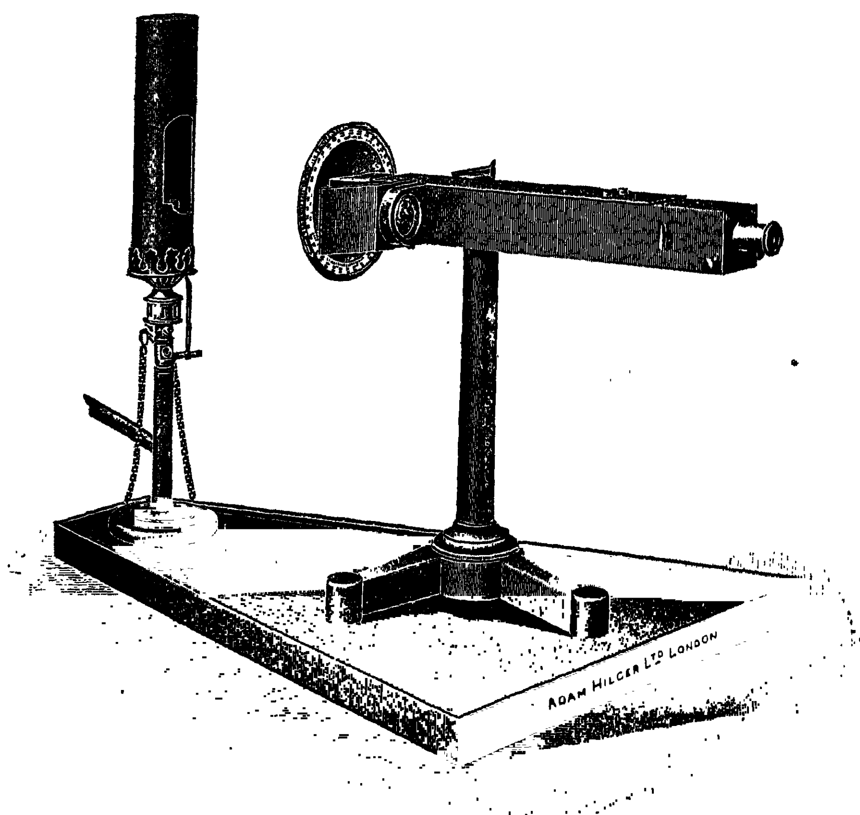


Fig. 98.

peu précis par ailleurs, puisque son angle de pénombre est fixe ($2\varphi = 14^{\circ}$) et que le cercle n'y donne que le 1/20 de degré; on y a maintenu la ligne de séparation verticale en laissant l'analyseur fixe : la rotation de la substance étudiée est compensée par la rotation du polariseur, monté sur un cercle divisé que l'observateur peut lire sans se déranger grâce à l'emploi de deux lentilles.

A l'exception de cet appareil, les polarimètres industriels comportent

(1) On ne comprend pas pourquoi ce montage n'a pas été adopté par les constructeurs qui emploient des plages concentriques (fig. 82 *b* et *d*, § 41).

toujours un système de plages placé immédiatement après le prisme polariseur P (fig. 100). On réalise ainsi un **polariseur à pénombre,** qui fournit, dans les deux plages, des vibrations rectilignes O P_1 et O P_2 (fig. 99) fai-

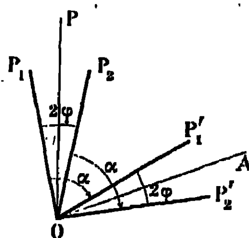


Fig. 99.

sant entre elles l'*angle de pénombre* 2 φ. La substance à étudier, produisant une rotation α, fournit deux vibrations O P'_1 et O P'_2 qui font encore entre elles l'angle 2 φ et l'égalité d'éclairement des deux plages est réalisée quand la vibration O A pointée par le prisme analyseur A est dirigée suivant la bissectrice de ces deux vibrations : on a ainsi tourné l'analyseur d'un angle α à partir de la position O P qui donne l'égalité d'éclairement en l'absence de tube polarimétrique. Les petits déplacements de l'analyseur, à partir de O A, font varier l'éclairement des plages suivant les lois étudiées au paragraphe 39, et les calculs de sensibilité du paragraphe 40 sont immédiatement applicables aux polarimètres à pénombre du type industriel.

Tous les analyseurs à pénombre peuvent être employés comme polariseurs à pénombre; il suffit d'y changer le sens de propagation de la lumière. Dans le cas de l'appareil de Lippich et des appareils similaires (§ 43), il faut en outre retourner le petit prisme de façon que la ligne de séparation B se trouve toujours du côté de l'observateur, c'est-à-dire maintenant du côté opposé au gros prisme (fig. 100).

52. Marche des rayons dans les polarimètres industriels. — La discussion que nous avons faite au paragraphe précédent de l'écartement et des diamètres à donner aux diaphragmes est applicable, sans aucune modification, aux polarimètres industriels; il faut toutefois remarquer que le diaphragme sur lequel l'œil met au point est maintenant le diaphragme T du polariseur, tandis que le diaphragme sur lequel la lentille d'éclairage L_1 forme l'image de la source S et dont l'image définitive T'_1 constitue le cercle oculaire est le diaphragme T′ de l'analyseur, voisin de l'objectif L_2 du viseur. Le viseur, destiné à mettre au point sur un objet éloigné, peut être une petite lunette astronomique. Dans les polarimètres français de modèle ancien, on diminuait sa longueur en le constituant par une lunette de Galilée : le cercle oculaire est alors virtuel, et l'on est conduit, pour être

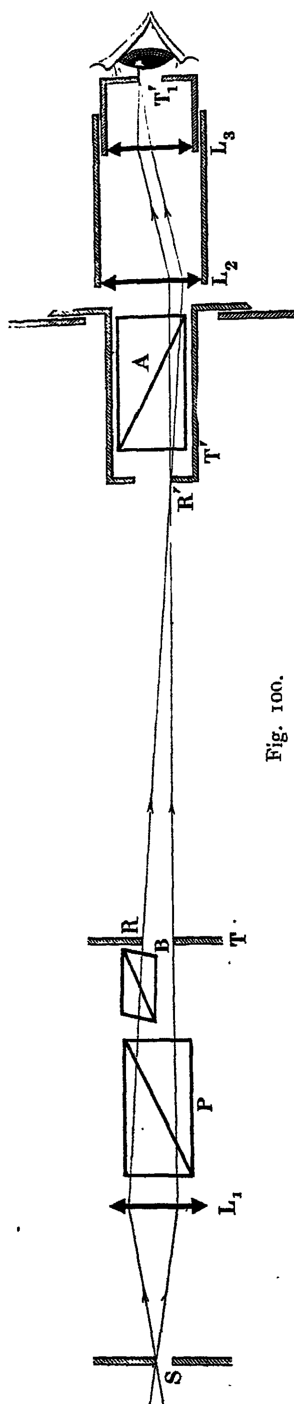


Fig. 100.

sûr que le faisceau pénètre tout entier dans l'œil, à lui donner un diamètre nettement plus petit que celui de la pupille; il en résulte une diminution de la sensibilité (§ 49) : aussi cette construction a-t-elle dû être abandonnée, et tous les constructeurs emploient maintenant des viseurs type lunette astronomique. Signalons aussi que, dans ces anciens modèles, les plages apparaissaient sous un angle inutilement grand de l'ordre de 3°; on augmente la précision en réduisant le diaphragme correspondant, par suite de l'amélioration du parallélisme du faisceau; en même temps, on facilite la purification spectrale de la lumière employée (§ 74).

La figure 101 représente la marche des rayons dans un polarimètre dans lequel la distance des diaphragmes T T′ est D = 60 cm et leur diamètre $d = d' = 7$ mm, 2 (§ 50). On a supposé la lunette d'observation L_2 L_3 réglée de façon à rejeter à l'infini l'image définitive des plages; elles apparaissent sous un angle de 1°, et l'anneau oculaire T'_1 a un diamètre de 5 mm; il est d'ailleurs facile de viser à distance plus rapprochée en enfonçant l'oculaire L_3 : il suffit de l'enfoncer de 1 cm pour ramener l'image définitive à 25 cm de l'œil; cette opération ne modifie pas, d'une façon appréciable, le diamètre apparent des plages et la grandeur du cercle oculaire, non plus que sa position par rapport à la lentille L_3. On remarquera que le viseur donne une image intermédiaire réelle T_2 des plages : il est possible de disposer dans le plan de T_2 un diaphragme destiné à l'élimination de la lumière parasite.

Lorsqu'on place entre les diaphragmes T et T′ un tube polarimétrique de longueur l, contenant un liquide d'indice n, on modifie la marche du faisceau (fig. 102) : le tube donne du diaphragme T une image t, de diamètre égal, et rapprochée du viseur d'une quantité $\delta = (1 - 1/n)\,l$; pour un tube de 40 cm rempli d'eau ($n = 1{,}33$) ou d'une solution aqueuse peu concentrée, le déplacement est $\delta = 10$ cm. Il en résulte que la

ligne de séparation n'est plus au point; *il est indispensable, pour que la mesure soit possible, de rétablir la mise au point en retirant un peu l'oculaire* L_3, d'environ 2 mm pour le viseur représenté par la figure 101; le

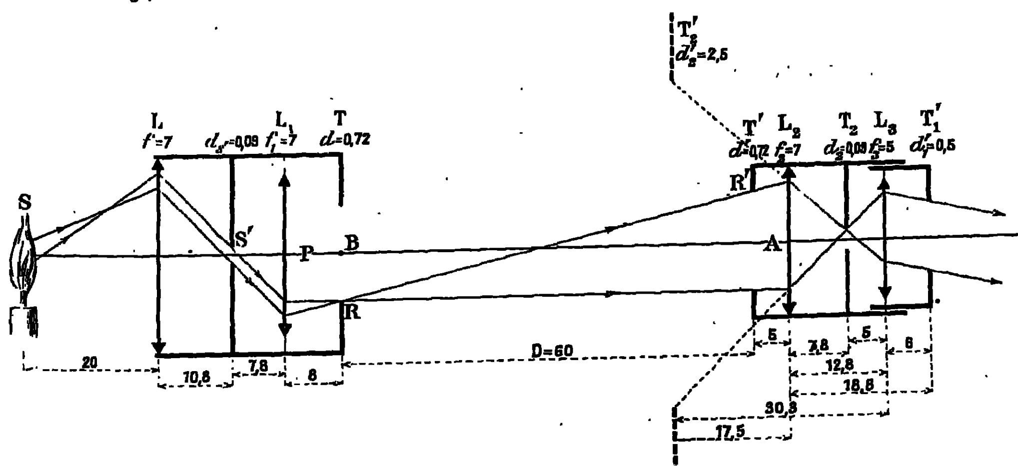


Fig. 101.

L'échelle des diamètres est 20 fois celle des longueurs.

diamètre du cercle oculaire, image de T'_2 dans L_3, et sa position par rapport à L_3, ne sont pas modifiés de façon appréciable, mais le diamètre apparent des plages est augmenté, et devient égal à 1°20′ environ.

La figure 101 représente également la lentille L_1, destinée à donner de la source S′ une image coïncidant avec le diaphragme T′; si la source était placée en S′, sa partie utile serait définie par l'image du diaphragme T′, qui n'a que 0 mm, 85 de diamètre : il serait difficile d'y délimiter cette surface utile, et d'éviter que des rayons provenant du reste de la source ne pénètrent dans le polarimètre, où ils risqueraient de produire un éclairement parasite. Aussi dispose-t-on en S′ un diaphragme matériel, dont l'image

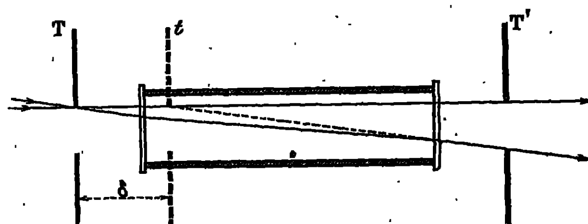


Fig. 102.

donnée par L_1 couvre exactement T′, et forme-t-on sur S′ une image de la source S avec une lentille d'éclairage L; l'ensemble des lentilles L, L_1, des diaphragmes S′ et T, et du polariseur P est monté dans un tube qui

les protège contre la lumière parasite. On remarquera que, pour avoir un éclairement uniforme des plages, il est absolument nécessaire de placer la source S dans le plan conjugué de S′ par rapport à L : *les constructeurs indiquent, pour chaque type de polarimètre, à quelle distance de la première lentille on doit placer la source, et il est indispensable de respecter cette indication dans l'usage de l'appareil.*

53. Construction des polarimètres. — Les premiers polarimètres ont été construits par Biot [**117**]. Il se composaient d'un polariseur formé par un miroir placé sous l'incidence brewstérienne et d'un analyseur biréfringent monté sur un cercle divisé : on repérait l'orientation de la vibration en éclairant l'appareil par la lumière blanche des nuages et en cherchant à rétablir la teinte sensible (§ 45) dans l'une des images données par l'analyseur; ou bien, plaçant un verre rouge devant l'œil, on repérait l'extinction pour les rayons rouges. Puis on employa deux nicols et on plaça devant le polariseur une lentille destinée à augmenter l'éclairement du diaphragme sur lequel l'œil met au point : c'est le polarimètre de Mitscherlich [**118**]; enfin on ajouta la lunette d'observation. Un progrès plus important fut réalisé par Soleil [**119**], grâce à l'introduction, à la suite du polariseur, du biquartz (§ 45), qui permit de pointer les directions de vibration à quelques minutes près; c'est à peu près la même précision que donnait, en lumière monochromatique, le polarimètre de Wild [**120**], à disparition de franges (§ 38). Puis le nicol coupé, employé par Jellett comme analyseur à pénombre (§ 42), fut introduit par Cornu et Duboscq en 1873 dans les polarimètres industriels et Jules Duboscq imagina de l'employer comme polariseur à pénombre (§ 51) pour faciliter la mise au point sur la ligne de séparation. Enfin, la variabilité de l'angle de pénombre fut réalisée par Laurent [**121**] en 1874, en constituant le polariseur par un nicol suivi d'une lame demi-onde (§ 47).

Le polarimètre de Laurent est encore actuellement d'un usage courant, toutes les fois qu'on ne veut mesurer la rotation que pour une seule radiation monochromatique, et qu'on se contente d'une précision de l'ordre de 2 ou 3 minutes : la figure 103 en représente un modèle. La marche des rayons, du brûleur B jusqu'à l'oculaire O est celle que nous avons étudiée au paragraphe précédent (fig. 101). La lame demi-onde est fixe, et le nicol polariseur peut être tourné d'un petit angle à l'aide du bouton V : le polariseur à pénombre fournit ainsi deux vibrations dont la bissectrice conserve une direction fixe, qui est celle de l'axe de la lame demi-onde (cf. § 47); les appareils sont généralement conçus pour l'emploi de la lumière peu brillante du sodium, la lame est demi-onde pour la radiation correspondante, et l'angle de pénombre peut varier de 3° à 14°.

Le nicol analyseur, ainsi que la lunette d'observation O, sont soli-

daires d'une alidade, dont le mouvement est commandé par un bouton P qui s'engrène sur une denture hélicoïdale portée par le contour du cercle divisé. Il est commode de pouvoir régler l'appareil de façon à lire directement les rotations, c'est-à-dire de façon que l'alidade soit au zéro de la graduation dans le pointé à vide : le bouton de réglage R permet de réaliser cette condi-

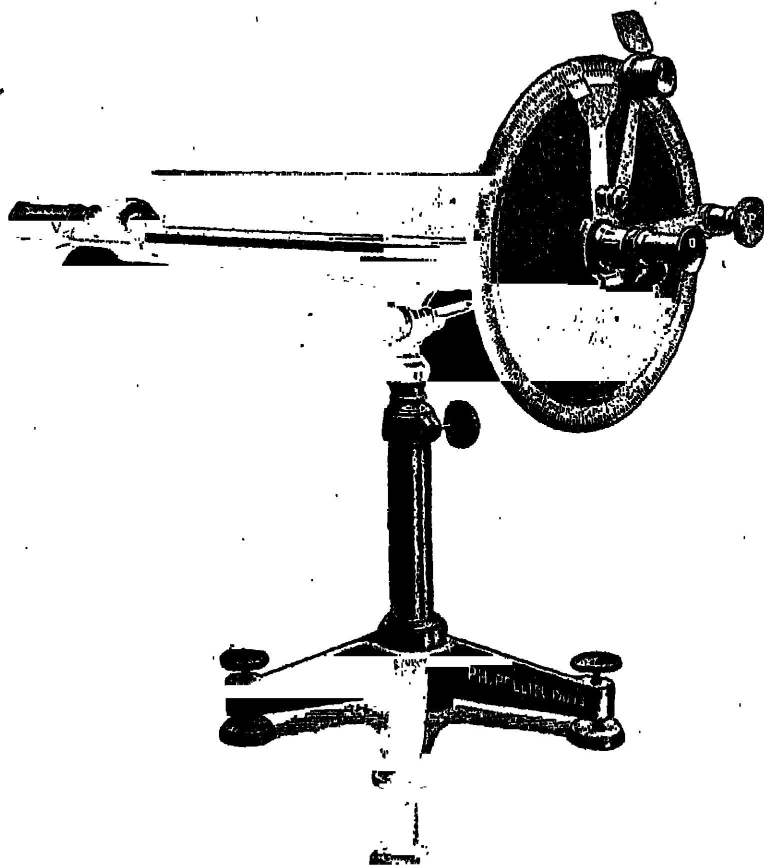


Fig. 103.

tion en déplaçant le nicol par rapport à l'alidade. Le cercle est divisé en demi-degrés, et l'alidade porte un vernier au 1/15 (fig. 104), ce qui permet de faire la lecture à 2 minutes près [1]; comme l'appareil est en général

---

(1) Rappelons qu'un vernier au 1/15 est constitué par des divisions dont la longueur est des 14/15 de celle des divisions principales; si, comme le représente la figure 105, la septième division du vernier à droite du zéro coïncide avec une division du cercle, c'est que le zéro du vernier se trouve à 7/15 à droite d'une division du cercle, qui est ici $12^\circ 1/2$. La lecture de la fig 105 est donc $12^\circ 1/2 + 7/15 \times 1/2^\circ = 12^\circ 30' + 14' = 12^\circ 44'$; elle est facilitée par le fait que les traits du vernier sont chiffrés directement en minutes, le cinquième trait portant le chiffre 10.

destiné au dosage du sucre, le cercle porte une seconde division en *degrés saccharimétriques* (cf. chap. X, §§ 157 à 160) : c'est en somme une division en parties égales dont le point 100 correspond, dans les appareils français, à un angle de $21^\circ 40'$; le vernier correspondant donne le 1/10 de division, ce qui correspond à $1',3$. La division en angles s'étend sur tout le cercle : le zéro est en haut, et il y a une double division, de 0 à 180, à droite et à gauche ; la division saccharimétrique ne comprend en général qu'une partie de la

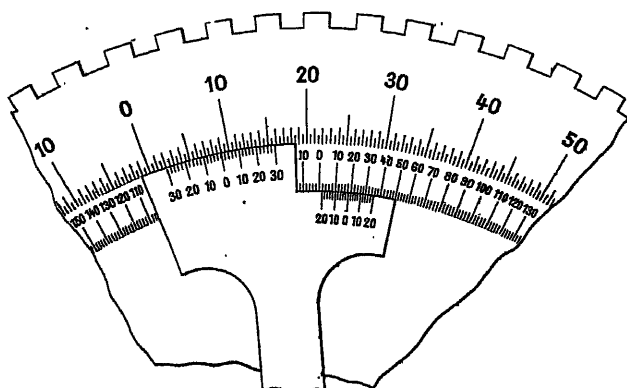


Fig. 104.

circonférence, par exemple 400 divisions à droite et 200 à gauche ; les divisions étant doubles, les verniers sont également doubles, et comportent des divisions à droite et à gauche de leur zéro. La lecture des verniers se fait à l'aide d'une loupe, et on se contente le plus souvent, pour leur éclairage,

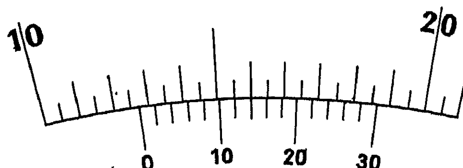


Fig. 105.

de renvoyer sur eux, par un petit miroir, une partie de la lumière du brûleur à sodium.

Le polariseur et l'analyseur sont fixés aux deux extrémités d'une règle en bronze en forme de V, sur laquelle on dispose les tubes polarimétriques ; elle est calibrée de façon que l'axe de ces tubes coïncide avec le rayon moyen du faisceau défini par les diaphragmes du polarimètre ; sa longueur varie, suivant les modèles, de 20 à 60 cm. Enfin, l'appareil est supporté par un pied à genouillère permettant de le mettre à la hauteur convenable et de l'orienter dans la direction de la source lumineuse.

54. Construction des polarimètres de précision. — La précision de la construction mécanique de l'appareil que nous venons de décrire ne permet pas de réaliser des mesures avec une erreur inférieure à 2 minutes. *Il est inutile d'améliorer cette construction mécanique si l'on ne supprime pas en même temps, par l'emploi de prismes polariseurs à champ normal* (§ 28), *les erreurs provenant de l'existence de la frange noire de Lippich* (§ 27), *et si l'on n'augmente pas la précision des pointés par l'emploi de sources de lumière d'éclat supérieur à celui de la flamme de sodium.* Dans le cas particulier du dosage du sucre, cette dernière condition est réalisée par l'emploi des saccharimètres à lumière blanche; pour l'étude des autres substances, elle est réalisée par l'emploi des radiations monochromatiques de l'arc au mercure : on se trouve ainsi conduit à profiter de l'existence dans la source de plusieurs radiations pour compléter les mesures de rotation par des mesures de dispersion, et à employer un polariseur à pénombre utilisable pour toutes les radiations. Tous les constructeurs ont adopté l'appareil de Lippich (§ 43), et les polarimètres de précision modernes sont tous du type qui a été établi par Landolt en 1895 [**122**].

La figure 106 représente un de ces appareils. On voit d'abord que le

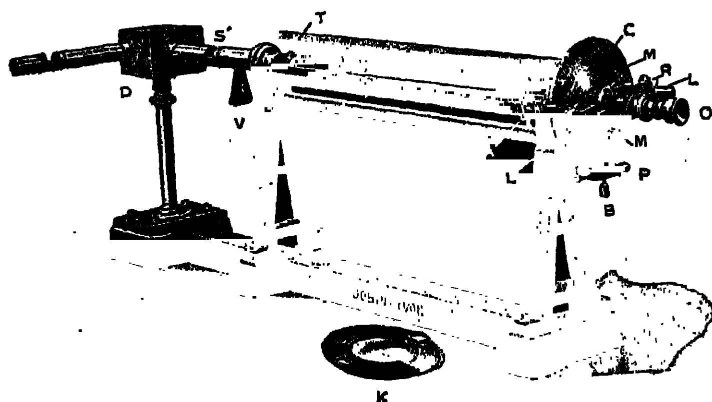


Fig. 106.

réglage géométrique du faisceau lumineux peut y être fait d'une façon plus précise et plus stable, grâce au remplacement du support à colonne par un tréteau rigide; dans certains appareils, le tréteau porte un bras permettant de placer la source lumineuse dans une position parfaitement fixe par rapport à l'appareil; celui de la figure 106 comporte un socle disposé pour recevoir un monochromateur (§ 72) représenté en D. Dans d'autres, le monochromateur, le polariseur, l'auge porte-tube et l'analyseur sont portés par quatre supports différents, mobiles le long d'un banc d'optique : on peut ainsi donner au polarimètre une longueur variable,

généralement jusqu'à 1 m, et disposer entre le polariseur et l'analyseur des appareils destinés à faire varier la température du liquide en expérience (cf. § 67), ou à le soumettre à un champ électrique ou magnétique.

Le polariseur est du type Lippich; le petit prisme est fixe, avec son arête verticale; on peut faire tourner le grand prisme, de façon à donner à l'angle de pénombre la valeur que l'on désire, entre 0 et 15° : l'angle de pénombre est lu directement sur le secteur gradué V.

Le prisme analyseur est porté par un cercle C d'un type analogue à celui des instruments de géodésie, permettant une meilleure définition de l'axe de rotation que le type à alidade simple de la figure 103. Le pourtour du cercle porte une division unique, de 0° à 360°; la monture fixe porte deux verniers opposés; on sait qu'en prenant la moyenne de leurs lectures, on élimine l'erreur d'excentricité, c'est-à-dire l'erreur qui résulte de la non coïncidence de l'axe de rotation et de l'axe de la graduation circulaire. Les verniers étant fixes, on peut fixer sur la monture du cercle les deux loupes L qui serviront à les lire, ainsi que deux petites lampes électriques A, alimentées par une pile sèche, destinées à les éclairer : le faisceau lumineux polarimétrique peut ainsi être complètement enfermé, ainsi que la lampe qui le fournit, et les pointés peuvent être faits dans l'obscurité la plus complète; on allume les lampes des verniers pendant le temps juste nécessaire à leur lecture, et l'on donne à l'éclairement qu'elles produisent une valeur assez faible pour que l'œil ne soit pas ébloui et ne perde pas le bénéfice de son adaptation à l'obscurité.

Le diamètre du cercle divisé peut atteindre 16 cm (Jobin et Yvon) et jusqu'à 25 cm (Schmidt et Haensch). Les grands cercles portent des

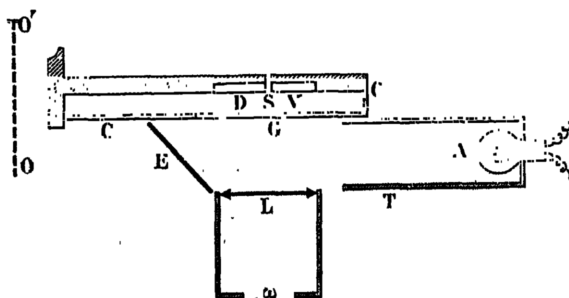


Fig. 107.

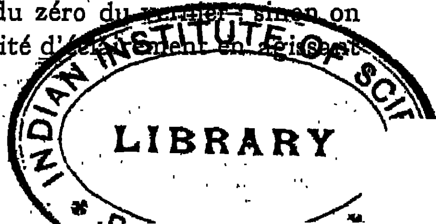
divisions à 1/4 de degré, et des verniers au 1/25 permettent de lire 1/100 de degré en lecture directe, 1/200 (environ 1/4 de minute) à l'estime. Sur une circonférence de 16 cm de diamètre, 1/200 de degré correspond à une longueur de 7/1000 de millimètre : on voit avec quel soin doit être tracée la graduation, quelle doit être la finesse des traits, et pourquoi il est nécessaire de faire la correction d'excentricité. Les traits sont des sillons gravés

dans un métal poli : leur éclairage ne doit pas faire ressortir un bord plutôt que l'autre; on obtient de bons résultats en enfermant l'ampoule électrique A dans un tube T, de façon qu'ils ne soient éclairés que par la lumière diffusée par un écran blanc E (fig. 107). L'art du constructeur consiste à réduire autant que possible le sillon S qui existe nécessairement entre la division mobile D et le vernier V, et à mettre leurs deux graduations dans le même plan, pour éviter les erreurs de parallaxe; on supprime d'ailleurs facilement ces erreurs en définissant par un œilleton ω la position de l'œil derrière la loupe L. Enfin, pour éviter l'altération de la graduation et l'entrée des poussières dans le sillon S, on protège généralement le cercle par un carter C C portant, en face des verniers, des ouvertures fermées par les glaces G; c'est ce carter, démonté, que l'on voit en K sur la figure 106.

Pour l'exécution des pointés, il faut pouvoir réaliser la rotation de l'analyseur avec une précision correspondant à celle des lectures. La double poignée MM (fig. 106) permet d'abord de l'amener rapidement au voisinage de la position cherchée; on l'immobilise par rapport au bras, en serrant la vis de pression B, et l'action de la vis P permet alors de petits déplacements à droite et à gauche; un ressort, appuyant toujours le bras contre la tête de la vis, supprime le temps perdu.

55. Exécution d'une mesure. — On commence d'abord par disposer le polarimètre en face de la source de lumière à la distance prescrite, on met la lunette d'observation au point sur la ligne de séparation des plages, et on s'assure que la marche des rayons est correcte : si l'on a bien orienté le polarimètre, chacune des plages paraît uniformément éclairée dans toute son étendue. Il est bon de vérifier que l'image de la source couvre bien le diaphragme d'entrée S′ (fig. 101, § 52), en examinant avec une loupe le cercle oculaire T_1', qui doit paraître uniformément éclairé.

On donne alors à l'angle de pénombre la valeur que l'on doit employer, c'est-à-dire *la plus petite valeur compatible avec l'éclairement dont on dispose* (§ 40), et l'*on refait encore très soigneusement* (§ 41) *la mise au point sur la ligne de séparation des plages*; puis on cherche le zéro de l'appareil en tournant l'analyseur de façon à établir l'égalité d'éclairement. Si la vis de commande ne présente pas de temps perdu, il est commode de faire cette opération en déplaçant rapidement l'analyseur à droite et à gauche de cette position; on donne aux premiers déplacements une amplitude suffisante pour passer de l'extinction d'une plage à l'extinction de l'autre (§ 39), puis on réduit l'amplitude du déplacement, et l'on s'arrête à la position que l'on estime être la moyenne entre les deux positions pour lesquelles l'œil commence à percevoir une différence d'éclairement. On vérifie alors que le zéro de la division se trouve bien en face du zéro du vernier; sinon on place l'alidade au zéro, et l'on rétablit l'égalité d'éclairement en agissant



sur le bouton R (fig. 103 et 106) qui déplace le nicol analyseur par rapport à l'alidade.

On place alors dans l'appareil le tube polarimétrique contenant la substance à étudier, et l'on *rétablit soigneusement la mise au point sur la ligne de séparation, en tirant l'oculaire de la lunette d'observation* (§ 52). Dans le cas le plus fréquent, où la rotation est plus grande que l'angle de pénombre, les deux plages sont plus éclairées que lors du pointé du zéro : on tourne l'analyseur de façon à diminuer leur éclairement. *On observe successivement l'extinction des deux plages*, puis on rétablit, comme précédemment, l'égalité d'éclairement : il suffit de lire la position du zéro du vernier pour avoir le sens et la grandeur de la rotation.

Il faut toutefois remarquer que la lecture d'un angle α peut correspondre à une rotation $\alpha + k\pi$, k étant un nombre entier quelconque. Dans les dosages usuels, on sait toujours à l'avance quel est l'ordre de grandeur de la rotation à attendre; il est généralement inférieur à 90°. Dans l'étude d'un composé chimique nouveau, on peut au contraire rencontrer des rotations supérieures à 90°, et l'on peut par exemple confondre une rotation à droite de 120° avec une rotation à gauche de 60°; on répète alors la mesure avec un tube polarimétrique de longueur 2 fois plus petite : les deux valeurs possibles de la rotation sont maintenant + 60° et — 30°, elles ne peuvent plus être confondues.

Le procédé d'exécution des pointés que nous venons d'indiquer a l'inconvénient qu'il ne permet pas de se rendre compte de l'ordre de grandeur de l'erreur de pointé; dans les mesures de précision, on emploiera de préférence la méthode suivante : l'analyseur étant nettement écarté de la position à réaliser, on l'y ramène en le tournant d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement, et l'on s'arrête dès que l'on ne perçoit plus de différence d'éclairement entre les plages; on ferme l'œil un instant pour le reposer, puis on regarde à nouveau les plages; si l'on aperçoit une différence dans le même sens qu'au début, on déplace encore un peu l'analyseur; si la position d'égalité a été dépassée, on revient nettement en arrière sans faire de lecture, et on recommence. Autrement dit, on cherche à donner à l'analyseur une position pour laquelle la différence d'éclairement cesse d'être perceptible à l'œil; elle diffère théoriquement de la position pour laquelle cette différence est nulle d'un angle égal à l'erreur de pointé calculée au paragraphe 40. On répète l'opération un certain nombre de fois en ayant soin de changer à chaque fois le sens de rotation, de façon à changer à chaque fois le sens de cet écart : la moyenne de toutes les lectures du vernier — ou des deux verniers — donne la valeur exacte de l'azimut correspondant à l'égalité; l'écart moyen entre les diverses lectures et leur moyenne indique l'ordre de grandeur de l'erreur possible.

Dans tous les cas, *lorsque l'on fait plusieurs lectures consécutives pour*

en prendre la moyenne, il faut avoir soin entre deux lectures de s'écarter nettement de la position d'égalité, et même de changer la position des doigts par rapport au bouton de commande. Sans cette précaution, il pourrait arriver que l'on retrouve la même lecture, même si elle est inexacte, et que le jugement de l'œil soit faussé par le fait de la mémoire musculaire de la main, qui lui fait réaliser, pour retrouver la position d'égalité, un déplacement égal à celui qu'elle a fait pour s'en écarter.

II. *SACCHARIMÈTRES*

56. Compensateur de Soleil. — Si, entre un polariseur P et un analyseur A à l'extinction, on introduit une substance dextrogyre M, il faut, pour rétablir l'extinction, tourner l'analyseur vers la droite; mais on peut aussi rétablir l'extinction sans tourner l'analyseur, en plaçant, entre la substance et lui (fig. 108), une plaque de quartz gauche Q d'épaisseur conve-

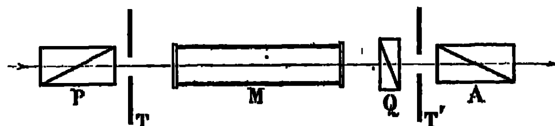


Fig. 108.

nable, qui produit une rotation à gauche de la vibration compensant exactement la rotation à droite de la substance M. La réalisation de la compensation exige que l'on puisse faire varier, de façon continue, la rotation produite par le quartz, en faisant varier de façon continue son épaisseur, à laquelle elle est proportionnelle : c'est ce qu'a réalisé Soleil [**123**] en coupant la lame en deux par un plan diagonal, et en rendant l'une des parties mobile. La figure 109 montre immédiatement que *la variation* B′ F *de l'é-*

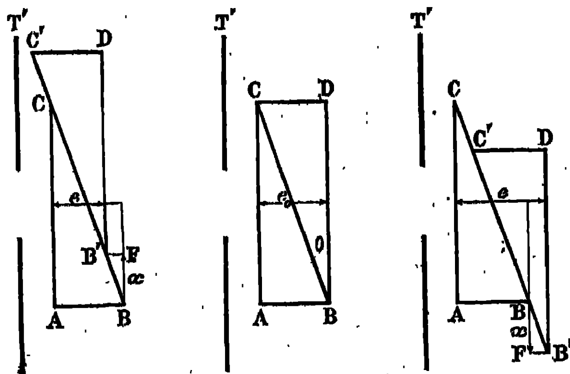


Fig. 109.

paisseur totale e est proportionnelle au déplacement B F $= x$, *change de sens avec lui, et qu'on a, en désignant par* θ *l'angle des coins* :

$$e = e_0 + x \text{ tg } \theta.$$

La partie utile du compensateur, qui est celle dans laquelle le rayon lumineux traverse les deux coins, se comporte comme une lame à faces parallèles. La longueur ne peut jamais être réduite au dessous de celle du diaphragme T′ qui limite le faisceau polarimétrique : l'épaisseur e n'est donc jamais nulle. Il est pourtant nécessaire, pour les applications, que le compensateur permette de réaliser une rotation nulle, qui définira le zéro de l'appareil. On doit ajouter à la double lame de quartz gauche G G′ (fig. 110) une lame de quartz droit D, qui, pour une position donnée de la

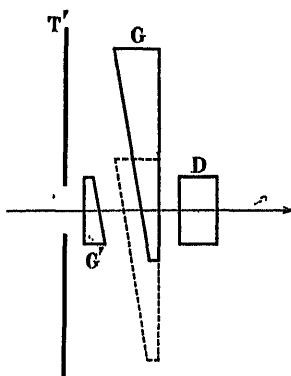


Fig. 110.

lame mobile G, annule exactement ses effets; son adjonction permet d'employer des lames G G′ dont la partie la plus mince a encore une épaisseur de 2 mm, et qui sont moins fragiles et plus faciles à travailler que des coins à arête vive. Si l'on effectue un déplacement x à partir de la position pour laquelle il produit une rotation nulle, le système total est équivalent à une épaisseur de quartz gauche $e = x$ tg θ; en désignant par ρ la rotation du quartz par unité de longueur, *il produit une rotation* α, *proportionnelle au déplacement de la lame mobile* :

$$\alpha = \rho x \text{ tg } \theta.$$

Dans la pratique, les deux lames G et G′ sont séparées, de façon que le déplacement de G s'effectue normalement au rayon moyen du faisceau. La partie utile de la lame fixe G′ est celle qui se trouve en face du diaphragme T′, et il est inutile de donner à cette lame une longueur supérieure au diamètre du diaphragme, qui est de 6 à 7 mm dans les appareils courants. Les déplacements x sont mesurés à l'aide d'un vernier, devant lequel se

déplace une règle divisée solidaire de la lame; le zéro de la division correspond à la position de la lame G pour laquelle l'épaisseur totale de G et G′ est égale à l'épaisseur de la lame D. Suivant la valeur adoptée pour cette der-

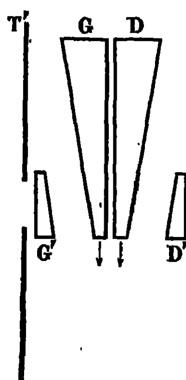


Fig. 111.

nière épaisseur, il peut se trouver à une extrémité ou à l'autre, ou encore au milieu de la course de la lame mobile, c'est-à-dire que la rotation totale du compensateur peut être toujours droite, toujours gauche, ou au contraire être droite pour une partie de l'échelle et gauche pour l'autre. Il est d'ailleurs possible, étant donné un compensateur qui donne des rotations

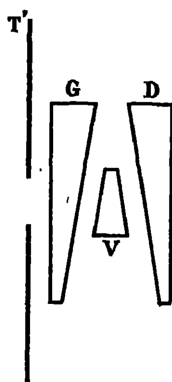


Fig. 112.

oujours gauches, de l'utiliser pour compenser des rotations gauches : il uffit de lui adjoindre une lame supplémentaire droite D′, de rotation onnue, de façon que l'ensemble des quatre lames G G′ D et D′ fournisse ıne rotation toujours droite, s'annulant à l'extrémité de la course du comensateur.

Les constructeurs allemands emploient, dans certains appareils, un

compensateur double constitué comme l'indique la figure 111. Dans la position que représente la figure, la rotation totale est nulle; on peut la rendre gauche ou droite en déplaçant l'une ou l'autre des lames mobiles G et D; l'ensemble des deux lames fixes G′ et D′ peut d'ailleurs être remplacé (fig. 112) par un coin de verre V [**124**]. Le principal avantage de ce compensateur double est qu'une rotation donnée peut être compensée d'une infinité de façons, car on ne modifie pas la compensation en déplaçant les deux lames de quantités égales; il est ainsi possible de répéter la même mesure dans des conditions différentes, et par suite de contrôler la graduation (§ 62) et d'éliminer les erreurs accidentelles de la division ou de la taille des lames. Mais la construction est plus compliquée, l'opérateur doit effectuer des lectures sur deux échelles différentes, ce qui risque d'entraîner des confusions : aussi les appareils à double compensation ne sont-ils guère employés, en France du moins.

57. Échelle saccharimétrique. — On pourrait graduer l'échelle rectiligne du compensateur de façon qu'elle donne les valeurs des rotations α pour une radiation donnée. Mais on a trouvé plus commode, pour les applications, de la graduer de façon qu'elle donne directement, pour un mode opératoire donné, la masse de sucre contenue dans 100 grammes de la substance étudiée. On marque la division 100 en face de la position qu'occupe l'index du compensateur quand on examine, suivant ce mode opératoire, du sucre pur; comme les rotations des solutions de sucre sont proportionnelles aux concentrations, il *suffit, pour résoudre le problème posé, de diviser en* 100 *parties égales la distance comprise sur la règle entre les divisions* 0 *et* 100 : c'est l'une de ces parties qui constitue le **degré saccharimétrique.**

Reste à préciser le mode opératoire qui permet de définir le point 100 : la question est complexe, car il n'est pas le même en France et à l'étranger. Nous y insisterons longuement au chapitre X; en fait, *la seule opération de contrôle qu'on ait à faire dans la pratique courante est de vérifier que le compensateur au point* 100 *compense exactement la rotation d'une plaque de quartz droit perpendiculaire à l'axe, dite* **plaque-type,** *établie de façon à satisfaire exactement à la définition théorique de l'échelle saccharimétrique.* On peut alors dire que les différentes échelles ne diffèrent que par l'épaisseur de la plaque-type; nous ne considérerons ici que l'échelle française, pour laquelle cette épaisseur, voisine de 1 mm, correspond à une rotation de 21°40′ pour la lumière jaune du sodium; 1 degré saccharimétrique y correspond à une rotation de 13′; 1/10 de degré correspond à une rotation de 1′,3, précision qu'il est facile d'atteindre dans les pointés polarimétriques (§ 40).

L'étendue de l'échelle d'un compensateur est de l'ordre de 100 à 150 de-

grés saccharimétriques : une étendue de 100 degrés correspond à une variation de 1 mm de l'épaisseur de la lame variable. Dans les premiers compensateurs, les deux coins qui la forment se déplaçaient en sens inverses (fig. 113), par l'action d'une crémaillère double, et avaient une longueur

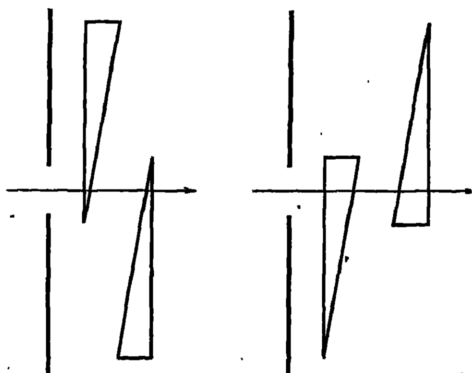


Fig. 113.

de 6 cm; l'index, solidaire de l'un des coins, se déplaçait d'une dizaine de centimètres par rapport à la règle divisée, solidaire de l'autre, et le 1/10 de degré correspondait à un déplacement, de l'ordre du 1/10 de mm, facile à évaluer. Mais il est extrêmement difficile de trouver des lames de quartz aussi longues parfaitement homogènes, et l'on a cherché à réduire leur longueur, en augmentant l'angle θ : Soleil a réalisé un appareil dans lequel elles n'avaient que 12 mm [**125**]; il faut alors une très grande précision dans la mesure des déplacements. Actuellement, on donne à la course de la lame mobile une valeur de l'ordre de 30 mm; pour obtenir une étendue d'échelle de 150 degrés, c'est-à-dire une variation d'épaisseur de 1 mm, 5, il faut choisir un angle θ de 1/20, c'est-à-dire environ 3°; le degré saccharimétrique correspond à un déplacement de 0 mm, 2, et il est possible de tracer sur les réglettes métalliques des traits assez fins pour qu'on puisse lire directement, à l'aide d'un vernier, le 1/10 ou même le 1/20 de degré (1). Bien entendu, cette lecture se fait à l'aide d'une loupe munie d'un œilleton (§ 54); l'éclairage des divisions se fait, dans la plupart des appareils, à partir de la lampe même qui fournit le faisceau polarimétrique, au moyen d'une lentille E placée au-dessus du polariseur (fig. 118) ou d'un miroir M placé au-dessus du compensateur (fig. 116 et 117).

58. Emploi de la lumière blanche. — Plaçons, à la suite d'un polariseur P, un tube contenant une substance active M, puis un compensateur Q,

(1) Signalons que dans certains appareils les déplacements de la lame mobile, convenablement amplifiés, peuvent être mesurés par le déplacement d'une aiguille sur un cadran [**126**], tandis que dans d'autres ils sont commandés par une vis micrométrique et lus sur le tambour de cette vis [**125**].

et réglons ce dernier de façon que sa rotation pour la radiation jaune du sodium compense exactement celle de la substance; éclairons maintenant par une autre radiation, par exemple la radiation violette du mercure. En général, la compensation ne subsiste pas, parce que le corps M et le quartz n'ont pas la même dispersion rotatoire, c'est-à-dire parce que le rapport des rotations qu'ils fournissent pour les deux radiations considérées n'est pas le même ; tandis que la vibration jaune transmise par l'ensemble est parallèle à celle qui sort du polariseur, la vibration violette fait avec elle un certain angle. Si l'on emploie de la lumière blanche, toutes les radiations donnent des vibrations d'orientation différente, la rotation de l'analyseur fait apparaître des couleurs sans jamais donner l'extinction (§ 181).

Mais il se trouve que *la dispersion rotatoire des différents sucres est la même que celle du quartz*, de sorte que, dans le cas du sucre, la compensation, réalisée pour une radiation, l'est pour toutes : la vibration sortant du compensateur est alors parallèle, pour toutes les radiations, à celle qui sort du polariseur. Il est possible, en éclairant en lumière blanche, d'avoir une extinction complète entre nicols croisés; si l'on prend comme analyseur un analyseur à pénombre, les deux plages ont même couleur et même éclairement, à condition que l'orientation de la vibration pointée par l'analyseur soit la même pour toutes les radiations, ce qui est réalisé pour l'analyseur à lame demi-onde (§ 48) et l'analyseur de Lippich; il en est encore de même avec un polariseur à pénombre et un analyseur pointant la vibration orientée suivant la bissectrice des vibrations fournies par les deux plages.

C'est cette possibilité d'employer le compensateur de Soleil au dosage des sucres en lumière blanche qui a permis la construction des saccharimètres. On est ainsi débarrassé de toutes les difficultés de production de la lumière monochromatique, et on peut très facilement réaliser des sources de grand éclat permettant des pointés très précis (§ 40). *Mais il est essentiel de remarquer que cette possibilité n'est due qu'à un hasard et que les substances autres que les sucres ne peuvent être étudiées qu'en lumière monochromatique* : il est alors préférable de ne pas employer les compensateurs, de construction et d'étalonnage toujours délicats, et de mesurer directement les rotations à l'aide d'un polarimètre à cercle divisé.

En réalité, la dispersion du sucre n'est pas rigoureusement égale à celle du quartz, et, lorsque les deux rotations que l'on compense sont assez grandes (solutions de sucre à plus de 40 %), il peut apparaître des différences de teintes entre les deux plages; elles sont particulièrement visibles avec les sources intenses modernes (lampes électriques), qui contiennent une plus grande proportion de radiations bleues et violettes que les sources anciennes (lampes à pétrole) à température moins élevée. De plus, la radiation moyenne pour laquelle on réalise la compensation n'est pas la même

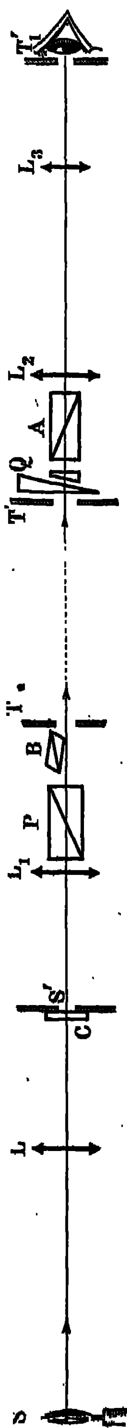


Fig. 115.

pour les différentes sources, de sorte que la position à donner au compensateur pour ramener la vibration moyenne à sa direction initiale dépend de la source employée. Il est nécessaire, dans les mesures de précision avec des sources intenses, de renoncer à l'emploi de la totalité de la lumière fournie par la source.

Les différences de dispersion ne sont sensibles que pour les radiations bleues et violettes du spectre : il suffit donc de les supprimer du faisceau polarimétrique, sans qu'il soit nécessaire de revenir à la lumière monochromatique. Schönrock [127] a montré que *les lectures deviennent indépendantes de l'observateur et de la nature de la source à condition de filtrer la lumière par une cuve de* 15 *mm d'une solution de bichromate de potassium* à 6 %; la courbe de la fi-

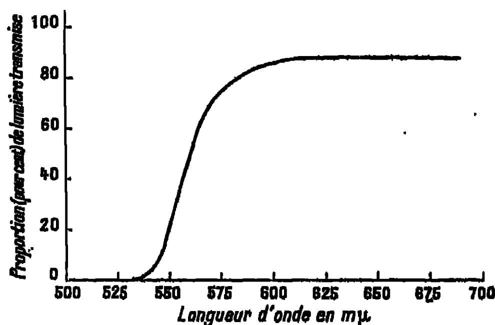


Fig. 114.

gure 114 représente les proportions de lumière transmises par une telle cuve pour les différentes longueurs d'onde et montre que les radiations plus réfrangibles que le vert sont totalement supprimées.

Certains constructeurs (Schmidt et Haensch) disposent à demeure la cuve de bichromate dans l'appareil, entre la pupille d'entrée S′ et la lentille collectrice L_1 (fig. 101 et 115); l'inconvénient est qu'il faut démonter l'appareil s'il vient à se former dans la cuve des bulles d'air qui obscurcissent une partie du champ, et il paraît préférable de la placer sur un support indépendant entre la lampe et le saccharimètre, en lui donnant une largeur suffisante (4 à 5 cm) pour qu'elle ne risque pas de diaphragmer le faisceau. Les constructeurs français remplacent généralement la solution par un petit cristal C de bichromate placé sur la pupille S′ (fig. 115) : ses imperfections n'ont pas d'influence sur l'uni-

formité d'éclairement des plages, parce qu'il est placé dans le plan qui forme son image sur la pupille de l'œil (§ 49). Le cristal de bichromate peut d'ailleurs (Hilger) être remplacé par un film coloré au moyen d'une couleur d'aniline convenable.

59. Construction des saccharimètres. — Le premier saccharimètre à lumière blanche a été construit par Soleil en 1847 [**128**] : les éléments

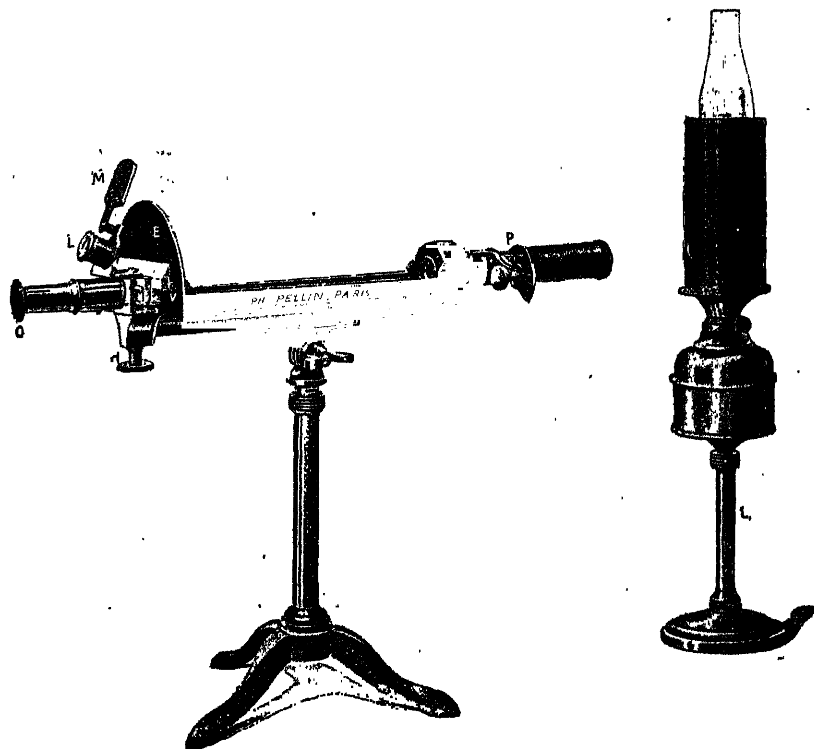


Fig. 116.

essentiels en étaient un nicol polariseur suivi d'un biquartz (§ 45) et un nicol analyseur précédé d'un compensateur; on s'en servait en ramenant, par le déplacement de la lame mobile, les deux plages du biquartz à présenter le même aspect. Le pointé ne pouvait être précis que si la teinte obtenue était alors la teinte sensible : si la substance à étudier était colorée, on devait modifier en conséquence la composition spectrale de la lumière admise dans le saccharimètre, ce qu'on réalisait en faisant précéder le nicol polariseur d'un autre nicol suivi d'une lame de quartz perpendiculaire. Le biquartz est aujourd'hui complètement abandonné, parce que l'appréciation de l'identité de couleurs est plus difficile et moins précise que celle d'une égalité d'éclairement : les saccharimètres à pénombre,

dont le premier modèle a été construit par Prazmowski en 1873 [**129**], sont les seuls employés aujourd'hui.

La construction d'un saccharimètre à pénombre est identique à celle d'un polarimètre, en particulier la marche des rayons est la même dans les deux appareils, et les discussions des paragraphes 51 et 52 peuvent être appliquées sans modification au saccharimètre. La seule différence est que le cercle divisé y est supprimé et qu'un compensateur de Soleil Q y est placé devant le diaphragme T′ de l'analyseur (fig. 115); la rotation, par rapport au prisme analyseur, des vibrations à pointer est assurée par le déplacement de la lame de quartz mobile.

Les figures 116 et 117 représentent un saccharimètre Laurent d'un nodèle courant en France; on y voit nettement le bouton H qui commande es déplacements du compensateur, le miroir M qui assure l'éclairage des livisions et la loupe L qui permet leur lecture; le bouton V permet de dépla:er la règle divisée pour le réglage du zéro. Le levier P permet de faire varier 'angle de pénombre, en faisant tourner d'un petit angle le nicol polariseur;

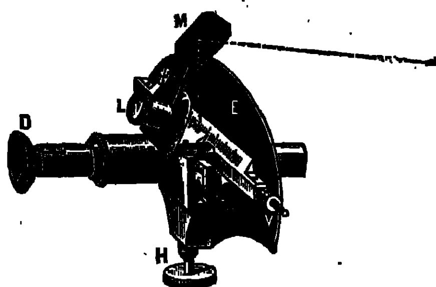


Fig. 117.

. lame demi-onde restant fixe, l'égalité d'éclairement des plages n'est, en :incipe, pas affectée par cette opération; en fait il est préférable (§ 39) : toujours faire le réglage du zéro avec la pénombre qui a servi à la mesure. es appareils de ce modèle permettent d'obtenir une précision de l'ordre 1 1/10 de degré saccharimétrique.

60. Construction des saccharimètres de précision. — La précision est néliorée, dans les appareils modernes, d'une part par l'emploi de sources us intenses (§ 40), d'autre part par l'emploi des perfectionnements que us avons indiqués à propos des polarimètres (§ 54). Les plus importants nt l'*emploi de prismes à champ normal au lieu de nicols* (§ 28), et la *bstitution, à la lame demi-onde, d'un petit prisme de Lippich* (§ 43); deux plages ont alors un éclairement parfaitement uniforme, et les colo:ions que peut produire la lame demi-onde sur la plage qui lui corresnd (§ 48) sont totalement supprimées. La figure 118 représente un saccha-

rimètre de ce type, monté sur un socle à tréteaux; la stabilité de l'appareil est parfaite, et les réglages sont réduits au minimum, par le fait que la lampe électrique d'éclairage S est solidaire de l'appareil : il est facile, en utilisant un angle de pénombre assez petit (§ 40), de faire les pointés avec une erreur ne dépassant pas 1/20 de degré saccharimétrique, ce qui correspond à une erreur de 2/3 de minute sur la rotation pour la lumière jaune du sodium. Leur exécution est d'ailleurs facilitée par le fait que le bouton de commande H du compensateur est placé près de la table, ce qui permet à l'observateur d'y trouver un appui pour son bras.

L'inconvénient du polariseur de Lippich est que *la modification de l'angle de pénombre, réalisée généralement par rotation du gros prisme,*

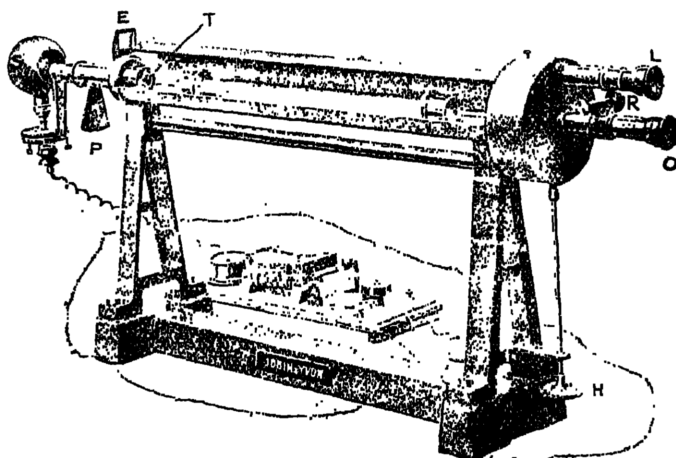


Fig. 118.

entraîne une rotation correspondante de la bissectrice des vibrations fournies par les deux plages. Quand la compensation est réalisée, l'analyseur doit être orienté de façon à éteindre une vibration qui serait dirigée suivant cette bissectrice : sa position doit donc dépendre de l'angle de pénombre. Beaucoup de constructeurs suppriment la difficulté en donnant à cet angle une valeur fixe : il est absurde de se priver de l'avantage de pouvoir obtenir dans chaque cas la sensibilité maximum compatible avec la transparence de la solution étudiée. Bates [**130**] a construit un saccharimètre dans lequel un système d'engrenages fait tourner le prisme analyseur d'un angle exactement moitié de celui dont tourne le gros prisme du polariseur : nous avons déjà dit au paragraphe 43 que cette compensation n'est sans doute pas suffisante pour les mesures de précision. Le mieux est de prévoir, comme dans l'appareil de la figure 118, un dispositif qui permet de tourner d'un petit angle le prisme analyseur, par rapport à la monture de l'appareil,

et de *régler à nouveau sa position*, comme nous l'indiquerons au paragraphe suivant, *chaque fois qu'on modifie l'angle de pénombre.*

La partie la plus délicate du saccharimètre est certainement le compensateur : aussi, dans tous les appareils modernes, est-il enfermé, avec sa règle divisée, dans un carter étanche qui le met à l'abri des poussières et des vapeurs. Le dixième de degré saccharimétrique correspond à une épaisseur de quartz de 1 micron (§ 57) : la taille des deux lames prismatiques doit être assez parfaite pour que la somme des erreurs dues aux défauts de planéité de leurs quatre faces soit inférieure à 1 micron [1]. *Il est nécessaire que la* **pureté optique** *du quartz soit parfaite* : les échantillons destinés aux compensateurs doivent être très soigneusement choisis; sur cinquante morceaux de quartz parfaitement transparents, il y en a peut-être un qui soit complètement satisfaisant, les autres présentant, au point de vue de leur activité optique, des irrégularités plus ou moins marquées de structure. Il est également indispensable que les lames soient bien perpendiculaires à l'axe optique : un angle de l'ordre du demi-degré du rayon moyen avec l'axe suffit à faire apparaître, par l'effet de la biréfringence du quartz, une polarisation elliptique de la lumière qui diminue considérablement la précision des pointés (cf. § 189). Pour la même raison, il faut que le faisceau polarimétrique soit suffisamment parallèle (§ 50) : le 1/10 de degré saccharimétrique ne peut être évalué avec certitude que dans des appareils où la distance entre les diaphragmes T T′ est supérieure à 40 cm [**116**]. Enfin, il faut éviter toute tension qui produirait une biréfringence accidentelle du quartz; de telles tensions prendraient certainement naissance lors des variations de température, par suite des inégalités de dilatation, si les quartz étaient fixés sur toute leur longueur dans leurs montures : on les évite en ne fixant à la monture qu'une extrémité de la lame (fig. 119).

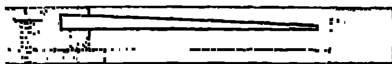


Fig. 119.

61. Exécution des mesures. — On place le saccharimètre en face de la source et *on vérifie que la marche des rayons y est correcte*, comme nous l'avons indiqué pour le polarimètre au paragraphe 55 : dans les appareils modernes, ce réglage est extrêmement facilité, ou même rendu inutile par la disposition de la lampe sur le support même du saccharimètre. Puis on met

(1) Il est à noter qu'il ne s'agit que de l'erreur moyenne pour toute la plage limitée par le diaphragme T′; comme son image se forme en T'_1 sur la pupille de l'œil, on ne peut pas distinguer l'action des différents points.

soigneusement au point sur la ligne de séparation, et l'on procède au *réglage du zéro*, en effectuant un pointé sans tube saccharimétrique.

Dans les appareils à angle de pénombre constant, et aussi dans certains appareils à lame demi-onde, le prisme analyseur est fixe : on fait le pointé du zéro par l'action du compensateur, et l'on amène ainsi ce dernier à avoir une épaisseur optique totale nulle. Il peut se faire que le zéro du vernier ne soit pas alors rigoureusement en face du zéro de la règle; on peut se contenter de lire l'indication de la règle, pour la retrancher des lectures qu'on obtiendra dans les mesures ultérieures; mais il est préférable de faire correspondre exactement les deux zéros en utilisant le bouton V (fig. 117), qui permet de déplacer un peu la règle sans déplacer la lame de quartz.

Dans les appareils à pénombre variable, et surtout dans ceux qui comportent un polariseur de Lippich, il est indispensable, chaque fois qu'on a modifié la pénombre, de régler à nouveau la position de l'analyseur. On fait alors le pointé du zéro en plaçant à l'avance le vernier au zéro et en établissant l'égalité d'éclairement par rotation de l'analyseur, au moyen du bouton R (fig. 118). Mais il peut arriver que le zéro de la règle ne corresponde pas exactement à l'épaisseur optique nulle du compensateur; supposons par exemple qu'il subsiste une légère rotation droite : les deux vibrations O P_1, O P_2, de bissectrice O P, fournies par les deux parties du polariseur (fig. 120) donnent, après traversée du compensateur, des vibrations distri-

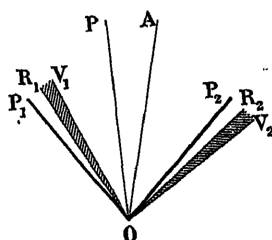


Fig. 120.

buées, suivant leur couleur, dans les deux secteurs que limitent les vibrations rouges O R_1, O R_2 et violettes O V_1, O V_2. En établissant l'égalité d'éclairement, on a amené la vibration pointée par l'analyseur dans la position moyenne O A de leur bissectrice; on est averti de l'imperfection du réglage par le fait que les deux plages présentent une différence de coloration, avec prépondérance du rouge dans la plage 1, où la vibration rouge O R_1 est plus éloignée de la vibration pointée O A que la vibration violette O V_1. *On rapproche alors la vibration O A de la bissectrice O P en tournant un peu l'analyseur de façon à noircir la plage la plus rouge*

(ici la plage 1), puis on rétablit l'égalité d'éclairement en agissant sur le compensateur au moyen du bouton de réglage V (fig. 117), qui permet de déplacer la lame mobile par rapport à la règle divisée, maintenue au zéro [1]. On arrive ainsi, après quelques tâtonnements, à trouver des positions de l'analyseur et du compensateur pour lesquelles il y a ***identité de coloration et d'éclairement*** des deux plages : l'appareil est alors réglé, et il n'y a plus qu'à vérifier encore une fois la coïncidence des zéros du vernier et de la règle. ***L'ensemble de ces réglages doit être fait avec soin, car ils sont essentiels pour la précision des pointés*** : l'œil ne peut, en effet, apprécier avec précision l'égalité d'éclairement des plages que si leurs colorations sont parfaitement identiques.

On place alors dans l'appareil le tube saccharimétrique contenant la substance à étudier (cf. § 55); on remet au point sur la ligne de séparation et on rétablit l'égalité d'éclairement par la manœuvre du compensateur : la lecture du vernier fournit directement le degré saccharimétrique; bien entendu, on se conformera, pour l'exécution des pointés de précision, aux règles indiquées à la fin du paragraphe 55. Les échelles des appareils modernes vont généralement de — 30 à + 110 degrés saccharimétriques (S); si on a à mesurer des rotations gauches supérieures en valeur absolue à 30 S, on place à la suite du tube une plaque-type de quartz (§ 57), qui donne exactement + 100 S : une lecture x correspond alors, pour la substance, à $x - 100$ degrés saccharimétriques.

D'une mesure faite, en lumière blanche, au saccharimètre, on peut déduire la rotation en degrés pour la lumière jaune du sodium en multipliant le nombre lu, sur l'échelle française, par 0,2167 (§ 158). Mais ***ce résultat n'est correct que si le compensateur est à la température de*** 20° C (cf. § 104) : à la température t, la rotation qu'il produit, pour le point 100 de l'échelle, est [**127**] :

$$\alpha_t = 21°{,}67\ [1 + 0{,}000\,148\ (t - 20)].$$

Une augmentation de température de 10° produit une augmentation de la rotation de 0,15 %, parfaitement appréciable. Nous verrons, dans l'étude du dosage du sucre (§ 162), quelles sont les corrections à apporter du fait de la variation de température de la solution; on fait en général les corrections en bloc, en admettant que la solution et les quartz sont à la même température. Il n'est pas certain qu'il en soit toujours ainsi, et il est préférable, dans les mesures de précision, de faire les corrections séparément, en prenant la température du compensateur à l'aide d'un thermomètre dont le réservoir est placé à l'intérieur du carter qui le contient.

(1) L'appareil que représente la figure 118 possède également le bouton de réglage V; il se trouve dans la paroi de droite du carter du compensateur et n'est par suite pas visible sur la figure.

62. Contrôle et étalonnage du compensateur. — Le premier contrôle à effectuer est celui du point 100 : il se ramène, dans la pratique courante, à la mesure de la rotation d'une plaque-type de quartz droit; les opérations de contrôle de cette plaque à partir de la définition théorique de l'échelle ne peuvent, en effet, être entreprises que par des laboratoires métrologiques spécialement outillés. En fait, on ne trouve jamais d'écart tant que l'appareil n'a pas subi d'accidents violents, parce que le constructeur a toujours marqué le point 100 à l'aide d'une plaque-type identique à celle qu'il fournit.

Il faut ensuite vérifier que les rotations produites par le compensateur sont bien proportionnelles aux divisions de l'échelle : des écarts pourraient être introduits par des erreurs de graduation de la règle divisée, des défauts de planéité des faces des lames de quartz, et surtout par un manque de pureté optique du quartz. Les constructeurs fournissent des jeux de plaques-types d'épaisseurs différentes qui permettent de vérifier quelques points de l'échelle : mais ces vérifications, qui sont précisément celles qui ont été déjà faites par eux, sont insuffisantes, parce qu'elles ne portent que sur un nombre restreint de points.

Il est possible de faire une vérification plus complète en utilisant un tube polarimétrique à longueur variable, comme celui dont la figure 121

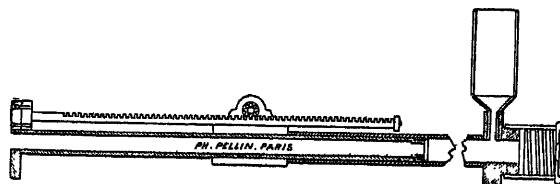


Fig. 121.

donne le schéma : il est formé de deux tubes concentriques, qu'une crémaillère permet de faire rentrer l'un dans l'autre, et d'un réservoir où passe le liquide lorsqu'on diminue sa longueur; un vernier mobile devant une règle permet d'évaluer cette longueur à 1/10 de millimètre près : pour la longueur maximum du tube, qui est de l'ordre de 40 cm, la précision de la mesure est de 1/4000, supérieure à ce qu'on demande au saccharimètre. Pour faire l'étalonnage, on remplit le tube d'une solution de sucre, qui n'a d'ailleurs pas besoin d'être exactement dosée, choisie de façon que la rotation correspondant à la longueur maximum soit un peu supérieure à 100 S; on le place dans le saccharimètre, et on le raccourcit jusqu'à obtenir exactement 100 S : soit l_{100} sa longueur, lue sur la règle. On raccourcit le tube jusqu'à la longueur 0,95 l_{100} : si la division est exacte, on doit trouver une rotation de 95 S; si on trouve 95 — ε, on sait que, au voisinage de 95, il faudra ajouter ε

aux nombres lus pour avoir les degrés saccharimétriques vrais. On vérifie ainsi les points 90, 85..., jusqu'au dernier que permette d'obtenir le tube, pour son raccourcissement maximum : pour aller plus loin, on remplace la solution par une solution plus étendue, et on recommence, en partant d'un point déjà étudié. La principale difficulté est d'opérer assez rapidement pour éviter les variations de température et l'évaporation de la solution au cours d'une série de mesures : on vérifiera qu'elles ont été négligeables en répétant à la fin de la série la première mesure faite.

Les constructeurs déclarent généralement que leurs appareils sont assez parfaits pour que cet étalonnage soit inutile : il n'est néanmoins pas mauvais de s'en assurer, si on désire utiliser effectivement toute la précision que les pointés peuvent donner.

III. *LAMPES ET TUBES POLARIMÉTRIQUES*

63. Lampes pour saccharimètres. — Les polarimètres à cercle divisé ne peuvent être employés qu'avec une source de lumière monochromatique : nous étudierons les sources de ce type dans le prochain chapitre, à propos des mesures de dispersion rotatoire. Nous nous bornerons ici à dire quelques mots de l'éclairage des saccharimètres, pour lequel on peut, en principe, utiliser n'importe quelle source de lumière blanche; on n'oubliera pas, d'une part, que l'erreur des pointés est inversement proportionnelle à la racine carrée de l'éclat de la source (§ 40) et, d'autre part, que les seuls éléments utiles de la source sont ceux dont les lentilles du saccharimètre forment l'image à l'intérieur de l'anneau oculaire T_1'.

On a longtemps employé des *lampes à pétrole* (fig. 122) et en particulier des lampes à flamme plate, la flamme étant placée en long, ou du moins inclinée de la quantité juste nécessaire pour couvrir l'anneau oculaire : on obtient ainsi un assez grand éclat par l'utilisation d'une partie profonde de la flamme. La lampe doit être placée exactement à la distance du saccharimètre indiquée par le constructeur (§ 52); elle doit être portée par un pied de hauteur réglable, pour qu'on puisse amener sur l'axe de l'appareil la partie la plus lumineuse de la flamme. Le verre de la lampe doit être entouré d'une cheminée métallique, portant une ouverture en face du saccharimètre, de façon à éviter un éclairement général du laboratoire qui rendrait l'œil moins sensible (§ 40).

On obtient une lumière plus intense en employant une *lampe à manchon incandescent*, qui peut être un bec Auer ordinaire, si l'on dispose du gaz d'éclairage, ou bien une lampe à vapeur d'essence ou à vapeur d'alcool. La surface lumineuse n'est alors pas continue, mais formée de mailles, ce qui ne gêne en rien si la lampe est convenablement placée et si l'image du manchon se forme sur la pupille de l'œil (§ 49); bien entendu, dans les raisonne-

ments du paragraphe 40, il faut entendre par éclat de la source l'éclat moyen de la surface dont l'image couvre le cercle oculaire.

On tend de plus en plus à employer des *lampes électriques*, qui sont généralement des lampes à incandescence à atmosphère gazeuse (lampes dites *demi-watt*); la forme ramassée de leur filament permet à la partie dont l'image se forme à l'intérieur du cercle oculaire d'avoir une surface appréciable. Comme pour le manchon Auer, la non-continuité de la surface lumineuse n'a pas grande importance, si son image est faite correctement



Fig. 122.

sur la pupille de l'œil; certains observateurs préfèrent pourtant employer une ampoule dépolie, ou placer contre la lampe un verre dépoli [**130** *bis*] : c'est ce verre qui doit alors être considéré comme la source lumineuse, et c'est son image qui doit se former sur la pupille de l'œil. Les lampes employées sont des lampes de 25 à 100 bougies; elles peuvent fonctionner sous le voltage d'un secteur (110 ou 220 volts), ou être des lampes à bas voltage (6 ou 8 volts) qu'on alimente par une batterie d'accumulateurs du type employé dans les automobiles.

Les lampes électriques sont d'un emploi extrêmement commode, par suite de la possibilité de les enfermer entièrement dans une boîte mé-

tallique qui ne laisse passer que les faisceaux indispensables à l'éclairage du saccharimètre et de sa division. Le constructeur peut les disposer à poste fixe sur l'appareil (fig. 118, § 60), en ménageant toutefois les petits déplacements nécessaires pour amener le filament exactement sur l'axe du saccharimètre; c'est un réglage qu'il faut refaire chaque fois qu'on a

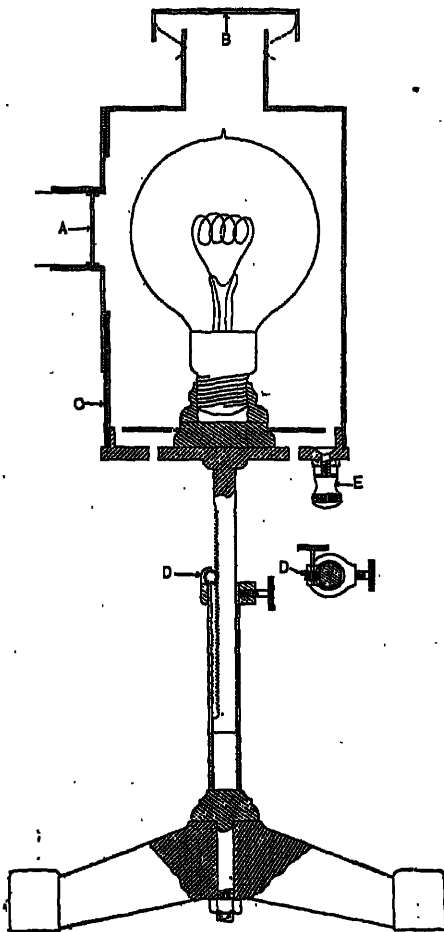


Fig. 123.

remplacé une ampoule brûlée par une ampoule neuve, et qu'on vérifie commodément en examinant avec une loupe le cercle oculaire. Ce montage a pourtant l'inconvénient de faciliter l'échauffement du saccharimètre par l'action de la lampe; pour les mesures de précision, il semble préférable d'enfermer la lampe dans une lanterne indépendante (fig. 123), convenablement aérée pour en réduire l'échauffement; l'introduction de la cuve de

bichromate entre la lampe et le saccharimètre protège encore celui-ci à ce point de vue.

Remarquons en terminant que les *sources très intenses ne peuvent être utilement employées que si l'on peut donner à l'angle de pénombre une valeur assez petite* : avec des saccharimètres à pénombre fixe, elles risqueraient de produire un éblouissement de l'œil nuisible à la précision des pointés. Avec un angle de pénombre de 8°, il n'est en aucun cas possible (§ 40) de faire les pointés avec une erreur inférieure à 1',25, soit environ 1/10 de degré saccharimétrique; l'éclairement donné par une lampe à pétrole suffit largement à atteindre cette précision, et il ne faut pas, si l'on emploie une lampe électrique, la prendre de plus de 25 bougies.

64. Tubes polarimétriques ordinaires. — Les solutions à étudier sont placées dans des tubes fermés par des glaces; ce sont généralement des tubes de verre, quelquefois des tubes en laiton étamés, argentés, ou même dorés intérieurement; les tubes de verre sont mastiqués à leurs extrémités dans des garnitures métalliques portant les systèmes de fermeture ou sont complètement entourés d'un manchon métallique. L'épaisseur du verre doit être d'au moins 2 mm, pour assurer un bon appui des glaces terminales et une étanchéité parfaite; leur diamètre intérieur doit être supérieur d'environ 3 mm aux diamètres des diaphragmes du polarimètre, de façon qu'aucun rayon ne risque de rencontrer les parois du tube et d'y subir des réflexions qui entraîneraient des défauts d'uniformité dans l'éclairement des plages. La longueur la plus courante est 20 cm; on emploie aussi assez souvent les tubes de 10 et 40 cm, ainsi que ceux de 22 cm.

Les extrémités des tubes doivent être soigneusement polies, les deux surfaces sur lesquelles viennent prendre appui les glaces de fermeture étant parallèles entre elles et normales à l'axe du tube; l'axe du tube doit être, lors de la mesure, confondu avec le rayon moyen défini par les diaphragmes du polarimètre. Il suffit d'ailleurs que ces conditions soient réalisées à quelques minutes près : le constructeur n'y éprouve aucune difficulté et l'on assure toujours la mise en place du tube avec assez de précision en le posant simplement dans l'auge du polarimètre, à condition bien entendu que l'auge et le tube aient été construits pour aller ensemble. La longueur des tubes doit être connue avec une précision supérieure à celle des mesures polarimétriques; les tubes fournis par les constructeurs sont en général exacts à moins de 1/20 de millimètre près, ce qui représente, sur 20 cm, une erreur relative de 1/4000, négligeable dans la plupart des cas. De même, ce n'est que dans des mesures extrêmement précises qu'il faut tenir compte des variations de leur longueur avec la température : pour les tubes de laiton, qui sont plus dilatables que les tubes de verre, une variation de température de 10° entraîne une variation relative de longueur inférieure à 2/10 000.

Les glaces terminales sont pressées contre les bouts du tube par des couvercles munis de diaphragmes, qui se vissent sur la monture métallique du tube (fig. 124); le tube de verre doit toujours dépasser un peu cette

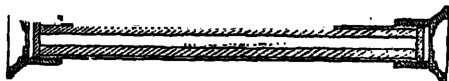


Fig. 124.

monture, pour que les glaces prennent bien appui sur lui; un anneau de caoutchouc ou de cuir, placé entre la glace et le couvercle, empêche qu'on exerce une pression exagérée sur la glace en voulant visser le couvercle à

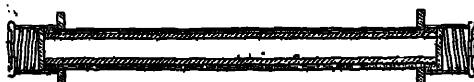


Fig. 125.

fond. On emploie également des couvercles à baïonnette (fig. 125), dans lesquels les glaces sont pressées contre les extrémités du tube par des ressorts.

65. Tubes polarimétriques spéciaux. — Pour remplir le tube, on ferme une des extrémités, puis on le remplit en le tenant vertical, jusqu'à ce que le liquide forme un ménisque débordant l'extrémité ouverte, on glisse la glace de façon à trancher ce ménisque et on replace le couvercle. Il peut arriver qu'on manque l'opération et qu'on enferme une bulle d'air : il est alors impossible de faire la mesure, la bulle diaphragmant le faisceau lumineux. On évite cette difficulté en employant des tubes présentant un renflement ou une extrémité élargie (fig. 126) : la bulle vient automatiquement



Fig. 126.

occuper la partie supérieure du renflement et se trouve ainsi en dehors du faisceau lumineux. On peut également employer des tubes munis d'une tubulure latérale (fig. 127), qu'on remplit à l'aide d'un entonnoir : ils présentent l'avantage qu'on peut y introduire un thermomètre pour prendre la température du liquide; dans leur emploi, il faut avoir soin de fermer la tubulure latérale par un bouchon pour éviter l'évaporation.

Dans les analyses de betteraves, on emploie, pour accélérer le remplissage, le tube continu de Pellet [131] : il porte à ses extrémités deux tubulures (fig. 128); sur l'une on dispose un entonnoir, et l'on réunit l'autre à un tuyau de caoutchouc convenablement disposé. Lorsque, après avoir fait une mesure, on veut étudier une autre solution, il suffit de la verser dans l'entonnoir :

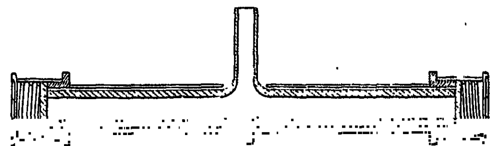


Fig. 127.

elle chasse devant elle la première solution, qui s'écoule par la seconde tubulure; le remplissage est achevé lorsque le liquide est devenu parfaitement homogène, ce qu'on constate au polarimètre par la possibilité de mettre au point nettement la ligne de séparation des plages.

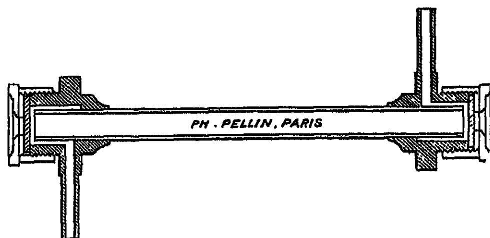


Fig. 128.

Lorsqu'on veut maintenir constante la température de la solution à étudier, et éviter qu'elle ne suive les fluctuations de la température du laboratoire, on emploie des tubes à double enveloppe (fig. 129) et l'on fait

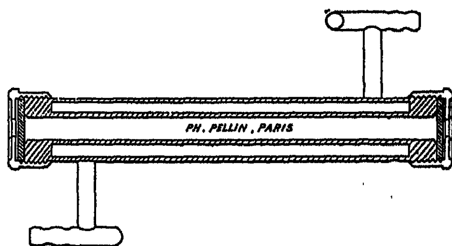


Fig. 129.

passer entre les deux parois un courant d'eau; il est alors préférable que le tube soit entièrement métallique, le verre étant trop peu conducteur pour

assurer l'égalisation des températures. Il peut, en outre, être muni d'une tubulure (fig. 130) qui sert au remplissage et permet l'introduction d'un

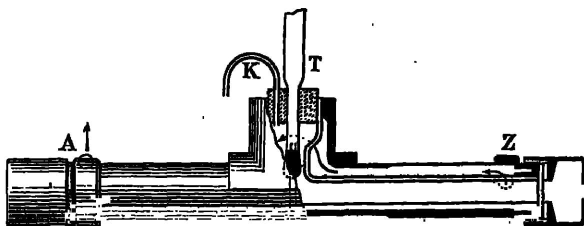


Fig. 130.

thermomètre T donnant la température de la solution; le réservoir du thermomètre doit descendre aussi près que possible du faisceau lumineux, et le courant d'eau, qui va de Z en A, doit circuler autour de la tubulure qui contient le thermomètre T. Ces tubes sont généralement appelés tubes à inversion (cf. § 173). Les tubes d'Abderhalden [**132**] et de Blunk [**133**] sont aussi des tubes à circulation d'eau étudiés au point de vue des recherches physiologiques; le premier n'a que 2 cm de longueur et 2 cm^3 de volume et a une forme conique pour assurer un logement à la bulle d'air; le second a son tube intérieur en verre noir.

Signalons enfin les tubes à **micropolarisation,** construits par Donau [**134**] et par Fischer [**135**] pour l'étude des liquides dont on ne possède pas une quantité suffisante pour remplir les quelques centimètres cubes d'un tube polarimétrique ordinaire. Le tube de Fischer est un tube capillaire de verre à parois épaisses, disposé dans une monture d'ébonite, avec couvercles vissés à la façon des tubes ordinaires; le diamètre intérieur est d'environ 1 mm, 5, ce qui permet facilement le remplissage par une pipette à extrémité capillaire; le contenu d'un tube de 5 cm n'est que 0,1 cm^3. Il faut naturellement, pour l'employer, remplacer les diaphragmes usuels du polarimètre par des diaphragmes plus étroits que le tube, et les mesures exigent, pour donner la même précision que les mesures usuelles, qu'on emploie une source d'éclat supérieur. On trouvera également dans les mémoires de Fischer la description des appareils nécessaires à la préparation d'aussi petits volumes de solutions.

66. Glaces de fermeture. — Les glaces de fermeture doivent naturellement être planes et à faces parallèles; pour éviter qu'elles ne se déforment, leur épaisseur ne doit pas être inférieure à 2 mm. Le principal défaut qu'elles peuvent présenter est la biréfringence du verre qui les constitue.

La plupart des échantillons de verre présentent une biréfringence plus ou moins marquée et plus ou moins irrégulière, tenant aux tensions

internes qui résultent le plus souvent de la rapidité et de l'irrégularité du refroidissement : c'est à cause de cette biréfringence que les appareils de précision ne doivent présenter aucune lame de verre entre les prismes polariseurs et les prismes analyseurs. Les lames de verre qu'on trouve dans les appareils courants — lames de verre entre lesquelles est montée la lame demi-onde, trop fragile pour être employée nue, lames de verre qui protègent les prismes de spath contre les intempéries dans les appareils destinés spécialement à l'emploi sous les tropiques — doivent être soigneusement recuites et vérifiées au point de vue de leur biréfringence, en employant par exemple les dispositifs décrits récemment par Boissier [**136**]. Cette vérification doit être faite après que les verres ont été fixés sur leur monture : les tractions exercées par la colle lors du séchage, ainsi que les tractions qui résultent de l'inégalité de dilatation de la monture et du verre peuvent, en effet, produire une biréfringence importante.

Les lames de verre dont nous venons de parler peuvent être supprimées dans les appareils de précision, mais il n'est pas possible d'éviter l'emploi des glaces de fermeture du tube : *elles doivent être soigneusement choisies au point de vue de leur biréfringence, et l'on doit éviter de serrer trop fort les couvercles qui les maintiennent.* Une pression exagérée de ces couvercles produirait, dans la partie des glaces traversée par le faisceau, une biréfringence irrégulière, qui détruirait l'uniformité d'éclairement des plages, et produirait dans les mesures des erreurs qui peuvent atteindre plusieurs minutes d'arc, c'est-à-dire plusieurs dixièmes de degré saccharimétrique. On s'assurera d'ailleurs facilement qu'il n'existe pas d'erreur de cet ordre, en vérifiant que la rotation du tube autour de son axe ne détruit pas l'égalité d'éclairement établie entre les plages.

On recommande quelquefois, pour tenir compte de l'effet produit par les lames, de prendre le zéro en mettant dans le polarimètre un tube rempli d'eau distillée; les effets de réfraction du tube sont ainsi à peu près les mêmes qu'avec la solution, la mise au point est la même et les plages ont le même aspect et le même diamètre que dans l'observation définitive. Mais c'est là une complication sans grand intérêt : avec un appareil bien construit et correctement éclairé, le changement de mise au point et la variation de diamètre apparent n'entraînent pas dans les lectures de modifications atteignant 1/100 de degré saccharimétrique (1/8 de minute); la seule erreur à corriger est celle de la biréfringence des glaces, et il est bien évident, puisqu'elle dépend surtout de la pression, qu'elle ne reprend pas la même valeur quand on les replace après les avoir démontées pour enlever l'eau distillée et mettre la solution; il est d'ailleurs à peu près impossible, même avec un tube à tubulure latérale, de faire cette opération sans démonter les glaces, à cause de la nécessité de sécher parfaitement le tube avant d'y mettre la solution. Ce que l'on peut faire, avec un tube à tubulure, c'est de prendre le zéro avec le tube vide

et sec, fermé par ses glaces, puis de le remplir de la solution sans le déplacer; après la mesure, on pourra le vider, le rincer à plusieurs reprises et le remplir d'eau distillée, le tout sans démonter les glaces, et vérifier à nouveau le zéro.

Signalons que l'on fabrique maintenant (Hilger) des tubes dans lesquels les glaces sont soudées aux extrémités du tube : les couvercles sont ainsi supprimés et on évite tout effet de compression dû à leur serrage. Malheureusement, la qualité optique et le recuit des glaces soudées sont toujours inférieurs à ceux des glaces ordinaires.

67. Mesures à des températures différant de la température ambiante. — Les tubes à double paroi permettent d'opérer à des températures différant de la température ambiante, en faisant passer un courant d'eau chaude dans leur enveloppe; nous avons déjà indiqué (fig. 130, § 65) comment une tubulure latérale permet de déterminer la température du liquide étudié. On construit aussi des tubes dans lesquels deux thermomètres permettent de mesurer la température de l'eau de circulation à son entrée et à sa sortie : on prend la moyenne de ces deux lectures comme température du liquide intérieur. La température peut être maintenue constante aussi longtemps qu'on le désire en faisant circuler l'eau, à l'aide d'une pompe ou d'une turbine, entre le manchon du tube et un thermostat chauffé électriquement et muni d'un régulateur [**137, 138**].

Il vaut mieux, si la construction du polarimètre le permet, placer le thermostat entre le polariseur et l'analyseur, et mesurer la rotation avec le tube polarimétrique disposé à l'intérieur du thermostat. Le thermostat de Landolt [**122**] se compose simplement d'une caisse métallique rectangulaire, recouverte extérieurement d'amiante, à travers laquelle passe le tube polarimétrique en laiton doré intérieurement (fig. 131); les bouts du

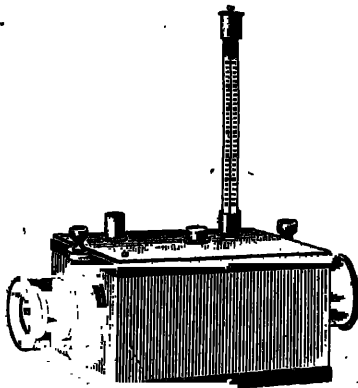


Fig. 131.

tube dépassent et portent des fermetures ordinaires; une tubulure latérale permet la contraction et la dilatation du liquide. Le couvercle du thermostat présente les ouvertures nécessaires pour laisser passer un thermomètre et un agitateur. Pour opérer à des températures plus élevées que la température ambiante, on chauffe le liquide du thermostat en faisant passer un courant électrique dans une résistance qui y est immergée; pour opérer à des températures plus basses, on le remplit d'un mélange réfrigérant. Il faut, dans ce dernier cas, prendre des précautions pour éviter que la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique ne recouvre les glaces terminales d'un dépôt de buée rendant les mesures impossibles : Landolt les entoure dans ce cas de cylindres de verre fermés par des glaces sans biréfringence et contenant du chlorure de calcium.

Dans le thermostat de Landolt, comme dans les tubes à circulation d'eau, les extrémités du tube polarimétrique sont exposées au refroidissement par l'air extérieur. Il est préférable que l'espace chauffé soit plus long que le tube polarimétrique : on y arrive facilement en employant un thermostat analogue à celui de Landolt, mais dans lequel le manchon intérieur est un tube métallique plus gros et plus long que le tube polarimétrique; ce dernier est disposé, sur un support approprié, à l'intérieur du manchon : il est bon d'employer un tube muni d'une tubulure latérale, qui permet la dilatation du liquide et l'introduction d'une pince thermoélectrique pour la mesure des températures. On peut même se contenter d'un thermostat à air constitué par un manchon métallique épais entouré d'une spirale électrique chauffante et protégé par de l'amiante; Bruhat a ainsi pu mesurer le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique fondu à une température de 180° C. [**139**]; c'est également un thermostat de ce type qu'a employé Abderhalden [**140**] pour des recherches sur les fermentations.

Les thermostats à air permettent de maintenir la température constante à 1/10 de degré près; lorsqu'on a besoin d'une précision supérieure, il faut revenir au tube polarimétrique métallique baigné par le liquide du thermostat : la figure 132 donne le schéma de l'appareil réalisé par Paul [**141**]. Le tube polarimétrique T, plus court que le manchon de laiton M du thermostat, est un tube de quartz ou d'argent inattaquable aux acides; un renflement R peut recevoir la bulle d'air qui permet la dilatation du liquide. Les lames de fermeture G, en quartz perpendiculaire, sont maintenues, à la façon ordinaire, par des couvercles C prolongés par des tubes métalliques D. Après avoir rempli et fermé le tube à la façon ordinaire, on le place dans le manchon M, et on l'y fixe en vissant les deux bouchons métalliques B : des rainures, portées par les couvercles C, et dans lesquelles s'engagent des saillies portées intérieurement par le manchon M, empêchent le tube de tourner pendant cette opération. Des anneaux de liège A A rendent les fermetures étanches à toute température (jusqu'à 100°) et per-

mettent par leur élasticité le jeu des dilatations. Une fois le tube en place, l'ouverture du robinet E permet de faire entrer l'eau du thermostat dans le manchon, l'air s'échappant par le tube F; de même, le robinet K permet de vider le manchon avant le démontage. Bien entendu, le thermostat contient une résistance de chauffage, un agitateur mû électriquement et un thermomètre : rien n'empêche d'y ajouter un régulateur de température.

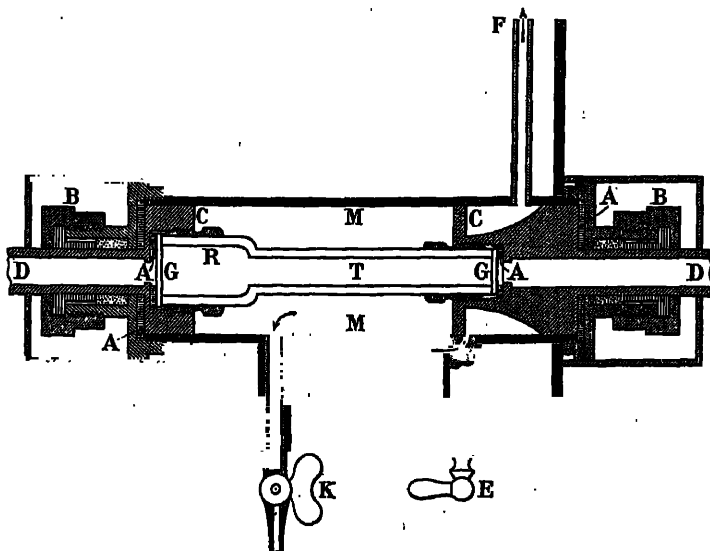


Fig. 132.

Un thermostat analogue, mais dans lequel le liquide du thermostat est n contact direct avec la paroi du tube polarimétrique, a été décrit par atterson [141bis]. Il peut également être employé comme cryostat, pour des nesures à des températures inférieures à la température ambiante, si l'on a oin d'éviter la condensation sur les glaces terminales en les balayant par n courant d'air desséché sur la ponce sulfurique.

CHAPITRE V

MESURES DE DISPERSION ROTATOIRE

I. *EMPLOI D'UNE SOURCE DE LUMIÈRE BLANCHE*

68. Généralités. — Dès ses premières recherches, Biot reconnut que le pouvoir rotatoire d'une substance active augmente lorsqu'on diminue la longueur d'onde de la lumière employée [**142**]; plus tard, il constata que la loi de dispersion n'était pas exactement la même pour toutes les substances [**143**], et il découvrit également les anomalies présentées par les solutions d'acide tartrique, qui peuvent produire des rotations plus grandes dans le vert que dans le violet [**144**]; *aussi insistait-il constamment sur la nécessité de toujours joindre aux mesures de rotation des mesures de dispersion rotatoire* [**145**]. Mais la complexité des mesures de dispersion rotatoire, opposée à la simplicité obtenue pour les mesures polarimétriques en prenant comme source la flamme jaune du sodium, a fait longtemps méconnaître la valeur des conseils de Biot; de nombreuses études ont été faites avec cette seule lumière monochromatique, qui n'ont pu conduire à aucune conclusion, alors que des mesures de dispersion auraient été sans doute susceptibles d'une interprétation simple.

Le procédé le plus simple pour l'étude de la dispersion rotatoire d'un corps est d'éclairer successivement le polarimètre avec différentes sources de lumière monochromatique, dont les longueurs d'onde soient convenablement réparties dans le spectre. Nous verrons dans la seconde partie de ce chapitre quelles sont les sources les plus utilisées; en particulier l'*emploi de l'arc au mercure avec un monochromateur est aujourd'hui aussi commode, et même plus commode que l'emploi de la flamme de sodium* : aussi les mesures de dispersion rotatoire ont-elles repris dans les laboratoires de Chimie l'importance qu'elles auraient dû toujours avoir.

Pour la plupart des corps, la mesure de la rotation pour les quelques raies que peut fournir l'arc au mercure suffit à tracer avec assez d'exactitude la courbe de dispersion rotatoire; pour d'autres, au contraire, il est indispensable de connaître un plus grand nombre de points de cette courbe; enfin, il existe des cas où elle présente des anomalies telles que l'ensemble des points que peuvent fournir les sources monochromatiques, en nombre assez limité, utilisables à la technique polarimétrique, est nettement insuffisant à la déterminer. Il est alors nécessaire de pouvoir faire varier de

façon continue la longueur d'onde de la lumière employée, ce qui n'est possible qu'en prenant une source de lumière blanche, et en y prélevant une série de radiations par l'un des montages spectroscopiques que nous décrirons dans la première partie de ce chapitre. L'éclat de la source pour les radiations ainsi isolées n'est qu'une fraction assez faible de son éclat total; comme la précision des mesures varie en raison inverse de la racine carrée de l'éclat, *il est indispensable d'opérer avec une source à grand éclat.* Le mieux est d'employer le soleil, dont on forme une image à l'aide d'un héliostat et d'une lentille sur la pupille d'entrée de l'appareil spectropolarimétrique; on obtient encore d'excellents résultats en prenant comme source le cratère de l'arc électrique entre charbons en courant continu; enfin, pour des mesures moins précises, on pourra employer la lampe à arc à électrodes de tungstène, ou, à la rigueur, se contenter d'une lampe à filament métallique un peu poussée.

69. Emploi d'un spectre cannelé. — Les mesures de dispersion rotatoire ont longtemps été faites uniquement par la méthode du spectre cannelé, imaginée par Fizeau et Foucault [**146**], employée pour la première fois par Broch [**147**], puis perfectionnée par Wiedemann [**148**], Arndtsen [**149**], Stefan [**150**], von Lang [**151**], Lippich [**152**], etc... Lorsqu'une substance active est placée entre deux prismes polariseurs, il y a toujours de la lumière transmise, quelle que soit l'orientation des prismes, parce que l'extinction ne peut pas être réalisée simultanément pour toutes les radiations; mais cette lumière est colorée (§§ 9, 181), et si l'analyseur fait un angle α avec la position d'extinction à vide, elle ne contient aucune des radiations pour lesquelles la rotation de la substance est α ou $\alpha + k\pi$, k étant un nombre entier quelconque. Si on l'analyse par un spectroscope, on obtient un spectre dans lequel les radiations correspondantes sont complètement éteintes, c'est-à-dire un spectre qui contient des *cannelures noires*; lorsqu'on tourne l'analyseur, les cannelures se déplacent, allant du rouge vers le violet, pour une substance à dispersion normale, lorsqu'on augmente α (en valeur absolue) : il suffit d'amener une cannelure sur une longueur d'onde déterminée pour lire, sur le cercle de l'analyseur, la rotation correspondant à cette radiation. On connaît toujours à l'avance, par les mesures polarimétriques usuelles, la rotation pour une radiation monochromatique : il n'y a donc aucune incertitude sur le nombre entier k pour cette radiation, et on sait d'ailleurs que ce nombre augmente de 1 unité lorsqu'on passe d'une cannelure à la suivante.

Pour que les cannelures noires paraissent aussi fines que possible, il faut admettre dans le spectroscope le plus de lumière possible. Soient T et T′ les deux diaphragmes qui définissent le faisceau polarimétrique (fig. 133), T′ étant l'image de la source S; à l'aide de la lentille L′, on forme

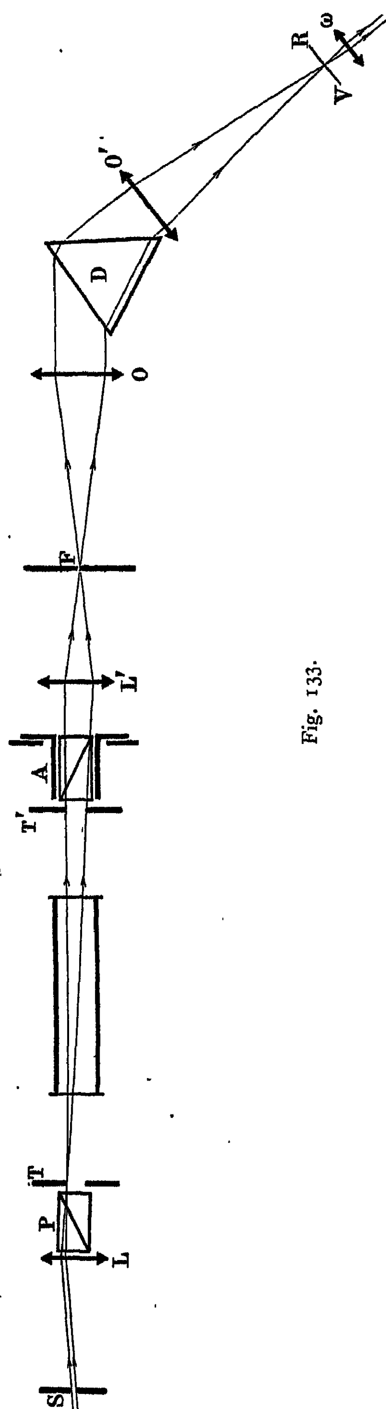


Fig. 133.

une image de T sur la fente F du spectroscope, et une image de T′ sur l'objectif O du collimateur, la lentille L′ étant choisie de façon que cette dernière image ait un diamètre égal à l'ouverture utile de l'objectif : si toutes les lentilles sont achromatiques, on recueille ainsi, avec une fente étroite, le flux lumineux maximum que puisse admettre le spectroscope. On règle ensuite l'ouverture de la fente de façon que les cannelures noires soient aussi nettes que possible : pour une fente trop étroite, elles paraissent larges, parce que les parties du spectre qui les séparent ne sont pas assez éclairées; lorsque l'on ouvre la fente jusqu'à admettre tout le faisceau polarimétrique, il peut arriver, si la dispersion rotatoire est forte et la dispersion du spectroscope faible, qu'elles ne soient plus complètement obscures, par suite de l'insuffisance de pureté du spectre.

Lorsque la lumière employée est la lumière solaire, les mesures de longueur d'onde sont immédiates, les raies noires de Fraunhofer pouvant servir de repères. Lorsqu'on emploie une source artificielle, il faut placer dans le plan R V où se forme le spectre un réticule dont on règle à l'avance la position en éclairant la fente F, à l'aide par exemple d'un petit prisme à réflexion totale, par une source auxiliaire de lumière monochromatique de longueur d'onde connue.

La méthode du spectre cannelé ne peut pas être employée pour l'étude des faibles rotations, car l'unique bande noire que l'on peut alors observer dans le spectre en occupe une partie trop étendue pour qu'il soit possible de faire un pointé précis. Même lorsque la rotation est grande, les pointés des cannelures ne sont jamais très précis; ils sont encore moins bons que les pointés de franges dont nous avons parlé au paragraphe 37, parce que la frange à pointer n'est plus symétrique : les deux côtés de la cannelure correspondent à des radiations diffé-

rentes, et deux points du spectre situés de part et d'autre à égale distance du minimum ne produisent pas en général la même impression lumineuse sur l'œil. *Il ne semble guère possible de réduire les erreurs de pointé au-dessous de* 1/200 *de l'intervalle de deux cannelures, c'est-à-dire d'évaluer les rotations à moins de* 1° *près*; si d'ailleurs la rotation est assez forte et vaut par exemple plusieurs fois 180°, cette précision peut correspondre à une erreur relative acceptable : dans ce cas, l'emploi du spectre cannelé, avec un petit spectroscope à graduation en longueurs d'onde, permet de réaliser un appareil d'utilisation commode [**153**].

Signalons qu'il est possible de remplacer le pointé de franges que comporte la méthode du spectre cannelé par l'observation d'une disparition de franges en un point donné du spectre [**154**].

70. Emploi d'un double spectre cannelé. — On augmente la précision par l'emploi de méthodes, analogues aux méthodes de pénombre, dans lesquelles on forme deux spectres cannelés juxtaposés. La plus ancienne est celle de Wiedemann [**155**] et Fleischl [**156**]; elle revient en principe à placer sur le diaphragme T, dont l'image se forme sur la fente F, un biquartz de Soleil (§ 45), de sorte que le haut et le bas de la fente donnent deux spectres juxtaposés, dans lesquels les cannelures noires ont, en général, des positions différentes. Il n'y a que la radiation de longueur d'onde λ_0 pour laquelle les deux moitiés du biquartz donnent des rotations de $\pm$ 90° qui puisse être éteinte simultanément dans les deux spectres: les déplacements des cannelures produits dans les deux spectres par la rotation de l'analyseur s'effectuent de telle façon que deux cannelures noires viennent, à un moment donné, se croiser sur cette longueur d'onde; on a là un aspect facile à repérer, et l'angle dont il faut tourner l'analyseur pour le reproduire après introduction de la substance active mesure sa rotation pour la longueur d'onde λ_0. Pour pouvoir amener λ_0 à avoir une valeur quelconque, Wiedemann constitue le biquartz comme un compensateur de Soleil (§ 56), ce qui permet de faire varier son épaisseur.

On préfère unanimement aujourd'hui adopter comme appareil de pénombre le prisme de Lippich (§ 43) : son arête étant placée dans le plan du diaphragme T, perpendiculairement à la fente F, et la mise au point étant réalisée correctement pour toutes les radiations par l'emploi de lentilles toutes achromatiques, on obtient deux spectres, *séparés par une ligne de séparation évanescente*, qui, à vide, ont même éclairement en tous leurs points pour une certaine position de l'analyseur qui constitue le zéro de l'appareil. Une fois la substance active mise en place et l'analyseur tourné d'un angle α, on observe deux spectres cannelés dont les cannelures sont décalées d'une petite quantité correspondant à l'angle de pénombre 2φ (fig. 134); on repère, dans ces petits intervalles, les longueurs d'onde λ_1, λ_2...,

pour lesquelles les deux spectres ont même éclairement : elles correspondent à des rotations $\alpha + k\pi$, $\alpha + (k + 1)\pi, \ldots$, et est il évident que l'erreur qu'on peut commettre n'est qu'une petite fraction de l'angle 2φ.

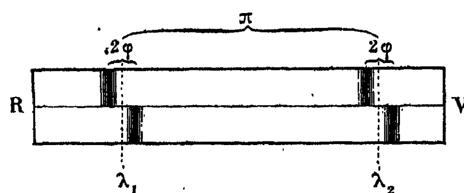


Fig. 134.

71. Spectropolarimètres. — Cette méthode peut encore être employée même lorsque la rotation est faible et les cannelures très floues : pour mesurer la rotation pour une longueur d'onde λ_1, on a alors avantage à isoler une petite région voisine de λ_1, en disposant (fig. 135) un écran muni d'une

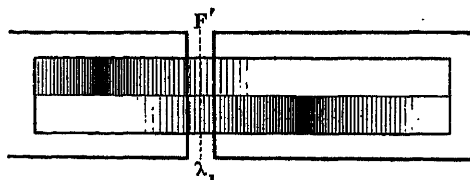


Fig. 135.

fente F′ dans le plan R V (fig. 133) où se forme le double spectre qu'on observe avec l'oculaire ω. Chacune des deux plages ainsi délimitées a un éclairement pratiquement uniforme, et on établit leur égalité, comme dans un polarimètre ordinaire, en tournant l'analyseur. L'appareil ainsi réalisé est un **spectropolarimètre,** constitué par un polarimètre suivi d'un *monochromateur*, c'est-à-dire d'un spectroscope à deux fentes F et F′ ne laissant passer que la lumière monochromatique de longueur d'onde λ_1. Sous cette forme, il présenterait l'inconvénient que l'on ne pourrait pas augmenter la pureté de cette lumière en resserrant la fente F′, sous peine de ne plus voir les plages sous un angle suffisant : on préfère généralement remplacer la lentille L′ par un système optique qui forme sur la fente F l'image du second diaphragme T′, supprimer l'oculaire ω, placer l'œil derrière la fente F′ et mettre au point sur l'image de T donnée par le dernier objectif O′.

On peut alors réunir en un seul appareil le polarimètre et le monochromateur : la figure 136 représente par exemple le montage de Glan [**157**]. Le faisceau polarimétrique y est défini par le diaphragme T, sur lequel se trouve la demi-lame de quartz perpendiculaire mince Q (§ 46), et un second diaphragme à l'infini, image de la fente F placée au foyer de la lentille

achromatique L; le prisme de flint D fournit un spectre dans le plan focal de la lentille achromatique L′, spectre dont on isole une petite partie par la fente F′. La lentille L′ donne du diaphragme T et de la ligne de séparation B des images T_1 et B_1, sur lesquelles on met au point à l'aide de la loupe ω.

Mais ce montage, comme tous ceux d'ailleurs que nous avons étudiés jusqu'ici, présente l'inconvénient, sur lequel a en particulier insisté Brace [**158**], que le polarimètre est traversé par toute la lumière que le monochromateur doit ensuite éliminer, et que les diffusions qui s'y produisent peuvent rendre cette élimination difficile. Il est préférable, comme l'ont fait les premiers Lippich [**159**] puis Seyffart [**160**], de disposer le monochromateur en avant du polarimètre, de façon à ne laisser entrer dans ce dernier que la lumière qui sera effectivement employée aux mesures : c'est le procédé qui est universellement adopté aujourd'hui.

Le montage est alors représenté par la figure 137 : *Le spectroscope F L D L′ F′ et le polarimètre F′ L_1 P A L_2 L_3 sont disposés à la suite l'un de l'autre, de façon que la fente de sortie F′ du monochromateur soit la pupille d'entrée du polarimètre.* Le faisceau monochromatique fourni par le premier est en général défini géométriquement par la fente F′ et l'image de la lentille L fournie par le prisme D et la lentille L′; le faisceau utilisé par le polarimètre est défini par la fente F′ et l'image du diaphragme T à travers la lentille L_1. *Il est nécessaire, pour obtenir un éclairage correct du polarimètre avec une utilisation optimum du spec-*

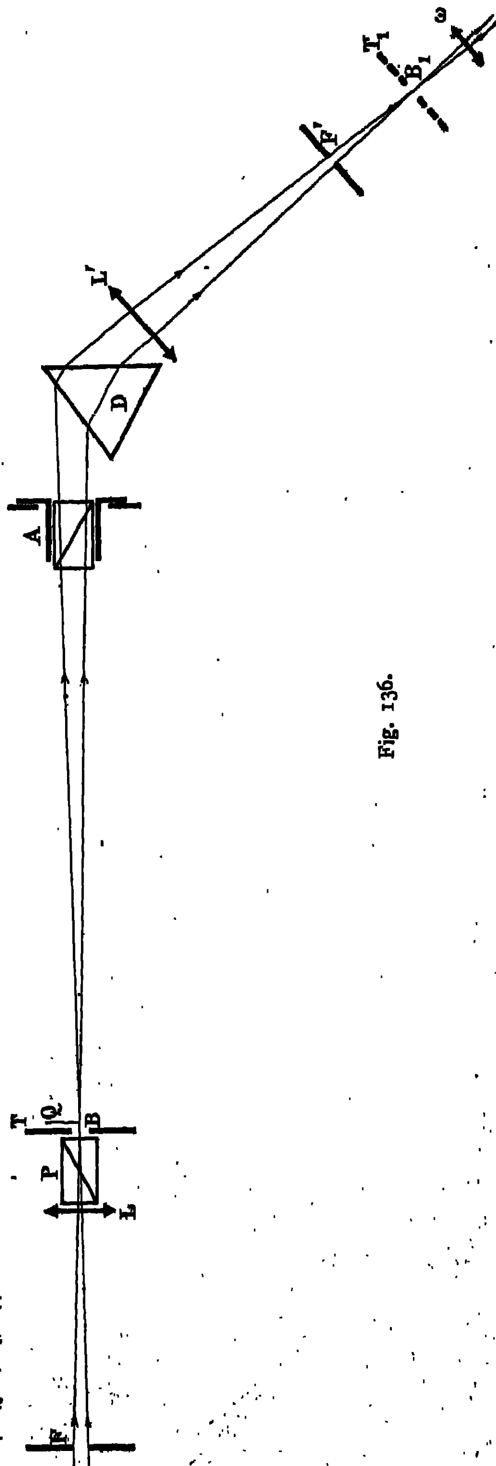


Fig. 136.

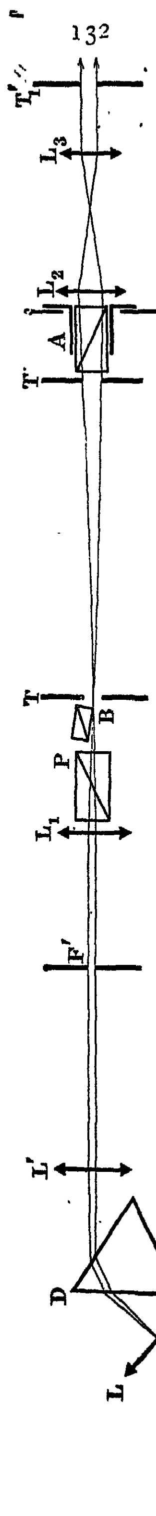


Fig. 137.

troscope, que ces deux faisceaux coïncident : la fente F′ étant étroite, il suffit pour cela qu'ils aient même convergence en F′. Lorsque l'on veut associer un spectroscope et un polarimètre qui n'ont pas été construits en vue de cette association, il faut séparer la fente de sortie du monochromateur de la pupille d'entrée du polarimètre, et former l'image de la première sur la seconde par une lentille produisant la modification nécessaire de la convergence du faisceau.

72. Construction des monochromateurs. — De très nombreux modèles de monochromateurs ont été décrits, en particulier par Brace [**158**], Lowry [**161**], du Bois et Elias [**162**], Leiss [**163**], Bruhat [**164**], Ewald et Schulz [**164**bis], Longchambon [**165**], et tous les constructeurs de polarimètres peuvent aujourd'hui fournir des monochromateurs s'adaptant à leurs appareils. Dans l'appareil de Lippich que représente la figure 137, la déviation produite par le prisme D varie d'une radiation à l'autre, et il faut, pour changer la longueur d'onde admise dans le polarimètre, faire tourner autour de l'arête du prisme l'ensemble du système formé par la source, la lentille qui projette son image sur la fente F, et le collimateur F L. L'opération peut être faite en montant tout ce système sur un banc d'optique mobile sur des rails circulaires appropriés : c'est là un montage assez compliqué, et quelquefois irréalisable lorsqu'on veut employer la lumière solaire. On peut heureusement s'en dispenser en adjoignant au prisme D un miroir M (fig. 138) : *la*

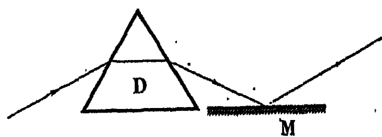


Fig. 138.

source et le collimateur d'une part, le polarimètre d'autre part peuvent être fixes, et la rotation, soit du miroir M, soit de l'ensemble du prisme et du miroir permet de renvoyer dans la direction du pola-

rimètre le faisceau monochromatique correspondant à une longueur d'onde quelconque.

Le miroir M peut naturellement être remplacé par un prisme à réflexion totale; si l'on se contente de la dispersion, assez faible, donnée par un prisme de flint de 60°, il est possible (fig. 139) de réunir en un seul bloc de verre

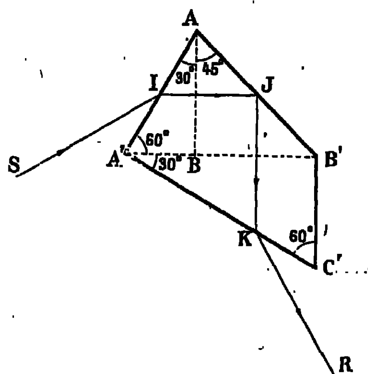


Fig. 139.

le prisme à réflexion totale A B B′ et les deux demi-prismes A B A′ et A′ B′ C, dont l'ensemble est équivalent au prisme dispersif de 60° : l'appareil ainsi constitué est le **prisme à déviation constante** de Pellin-Broca [**166**]. Il possède, pour le rayon monochromatique S I J K R, les propriétés de stigmatisme du prisme au minimum de déviation lorsque la réflexion en J se fait sous une incidence de 45°, autrement dit lorsque le rayon émergent K R est perpendiculaire au rayon incident S I; sa rotation fait défiler, suivant la direction fixe K R, les rayons correspondant à toutes les couleurs du spectre, sans que la condition du minimum de déviation cesse d'être satisfaite. Si, d'autre part, la position de l'axe de rotation est convenablement choisie, il n'y a pas non plus de déplacement latéral du faisceau [**167, 168**], et l'éclairage du polarimètre reste correct pour toutes les radiations. La figure 140 représente un monochromateur de ce type : la lentille d'éclairage L_1 est destinée à donner une image de la source sur la fente d'entrée F, et l'image monochromatique se forme sur la pupille de sortie S; les poignées *m m* permettent, par un déplacement de l'objectif correspondant, d'assurer une mise au point correcte de cette image quelle que soit la radiation employée. Le prisme D est placé sur une plateforme dont la rotation est commandée par la vis *v*, qui porte une graduation établie de façon à donner par lecture directe la longueur d'onde de la radiation transmise.

Si l'on veut une dispersion plus grande, on peut faire traverser successivement au faisceau plusieurs prismes de Pellin-Broca. Les réflexions successives ainsi introduites sont évidemment inutiles; d'autre part, le prisme

de Pellin-Broca a l'inconvénient d'imposer au faisceau la traversée d'une épaisseur de verre — celle du prisme à réflexion totale A B B′ — qui est inutile à la dispersion et réduit la luminosité de l'appareil : les flints sont, en effet, souvent un peu jaunes, et absorbent toujours un peu de lumière,

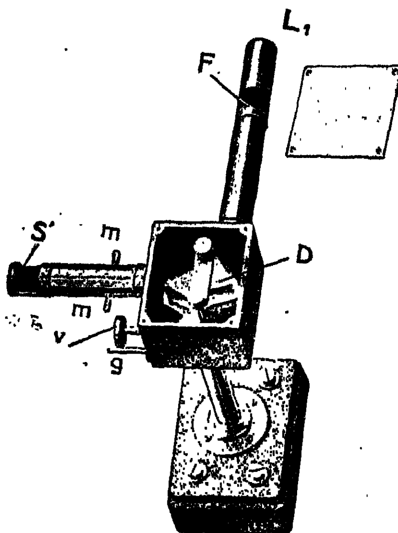


Fig. 140.

surtout pour les radiations bleues ou violettes. Il est alors préférable d'employer le **dispositif auto-collimateur** de Cornu [**169**] : la fente F est placée au foyer d'une lentille achromatique L; le faisceau parallèle, après avoir traversé le train de prismes D, D′ (fig. 141) se réfléchit sur un miroir M, qui est la face arrière argentée d'un demi-prisme D″, et traverse à nouveau

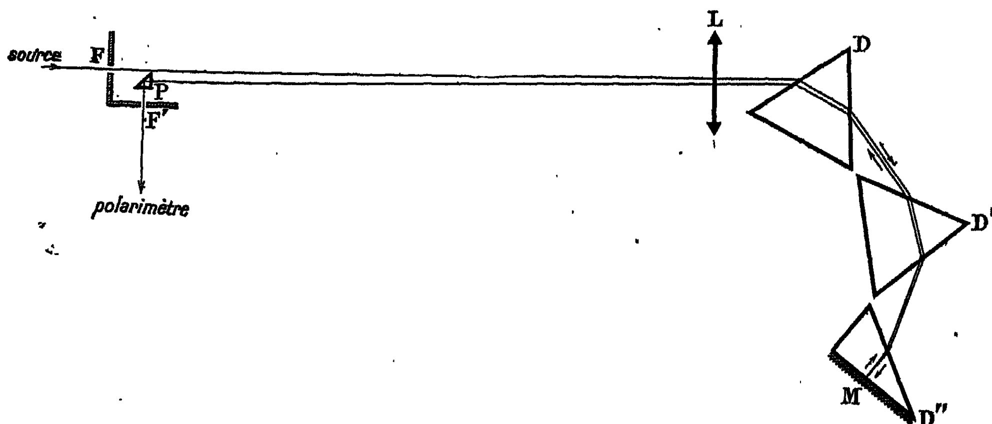


Fig. 141.

le système dispersif ; la dispersion est doublée, et le système possède les propriétés du minimum de déviation pour la radiation qui est réfléchie normalement par le miroir et vient former l'image définitive de la fente d'entrée F sur cette fente elle-même. Un petit prisme à réflexion totale P permet de séparer les deux fentes F et F′ : en inclinant un peu le demi-prisme D″, on amène le faisceau de retour à tomber sur le petit prisme, placé par exemple un peu au-dessus du faisceau d'aller. La rotation de D″ autour de son arête permet d'amener sur F′ une radiation quelconque; on peut d'ailleurs encore perfectionner l'appareil en rendant mobiles tous les prismes D, D′, D″et en guidant leurs mouvements par des liaisons telles que chacun d'eux soit toujours au minimum de déviation.

Quel que soit le type d'appareil employé, la luminosité diminue toujours lorsqu'on augmente le nombre de prismes, à cause des pertes de lumière par réflexion sur chaque surface réfringente. Cette réflexion se fait en général sous une incidence qui n'est pas très éloignée de l'incidence brewstérienne : il en résulte qu'elle affecte surtout les vibrations parallèles aux arêtes des prismes, tandis que les vibrations perpendiculaires sont peu affaiblies. *Il faut donc toujours avoir soin d'orienter le polariseur de façon que la vibration qu'il fournit soit perpendiculaire aux arêtes des prismes* : si l'on emploie un polariseur de Lippich avec la taille ordinaire du petit prisme (axe optique perpendiculaire à l'arête) et la disposition ordinaire du spectroscope (arêtes des prismes verticales), on est ainsi conduit à placer la ligne de séparation des plages verticale.

73. Élimination de la lumière parasite. — *La principale difficulté que l'on rencontre en spectropolarimétrie provient de la lumière parasite, correspondant à des radiations autres que celles que l'on veut employer, que laisse passer le monochromateur*; la rotation produite par la substance active n'est pas la même pour ces radiations que pour les radiations utiles, et la position de l'analyseur qui donne l'égalité d'éclairement des plages peut se trouver modifiée par leur présence (§ 75). Ces erreurs peuvent fausser complètement la loi de dispersion obtenue lorsqu'on étudie une substance à absorption sélective [**158**], parce que, à mesure qu'on pénètre dans la région d'absorption, la diminution de l'éclairement produite par la traversée de la substance augmente progressivement l'importance relative de la lumière parasite formée par des radiations extérieures à cette région. L'inconvénient n'est d'ailleurs pas beaucoup moins grand si l'on étudie une substance transparente à fortes rotations; si les rotations varient de 90° d'une extrémité à l'autre du spectre, et si l'on mesure des radiations violettes avec un angle de pénombre de 4° par exemple, l'analyseur ne laisse passer, pour ces radiations, au moment du pointé, que le 1/900 de la lumière qu'il reçoit, tandis qu'il laisse passer presque intégralement les radiations rouges; la

lumière rouge parasite peut rendre les pointés impossibles en masquant entièrement la lumière violette à observer.

La lumière parasite peut provenir de diffusion par les faces des prismes et des lentilles, ou de réflexions multiples à l'intérieur du système dispersif. On la réduit en ayant soin de toujours maintenir les faces parfaitement propres, en enlevant les poussières et la buée par essuyage avec un linge fin, et en recouvrant les faces non utilisées des prismes d'un enduit noir absorbant (§ 22). Dans le dispositif de Cornu (fig. 141), on a également de la lumière parasite provenant de la réflexion de la lumière blanche incidente sur les faces de la lentille L; si cette lumière blanche réfléchie forme quelque part une image réelle de la fente F, on l'éliminera en masquant cette image par un petit écran; on peut aussi incliner de quelques degrés la lentille L, de façon à faire passer toute la lumière réfléchie au-dessus de F′.

Quelques précautions que l'on prenne, on n'arrive jamais à supprimer entièrement la lumière parasite; plus exactement on n'arrive à la supprimer complètement qu'en plaçant deux monochromateurs à la suite l'un de l'autre, de façon à constituer un **monochromateur double** [170]. La figure 142

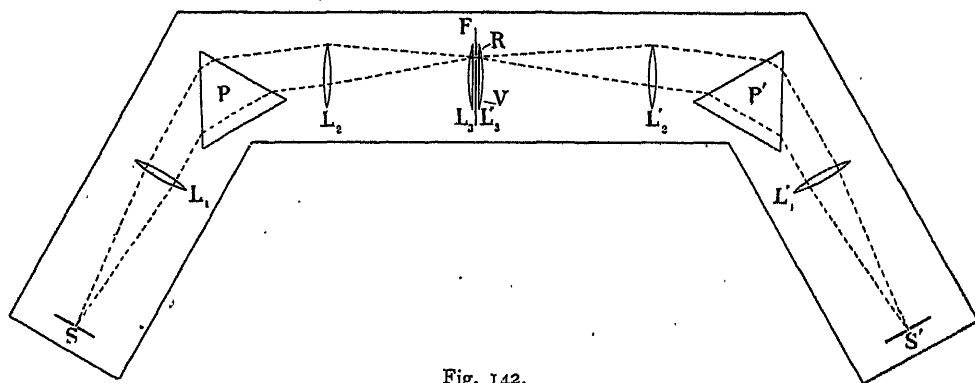


Fig. 142.

représente schématiquement le monochromateur de van Cittert [171], qui est formé de deux moitiés exactement semblables, la fente de sortie F de la première étant la fente d'entrée de l'autre; un système de deux lentilles L_3 L'_3 forme l'image de L_2 sur L'_2, de sorte que tous les rayons qui ont traversé le premier appareil pénètrent dans le second quelle que soit la position de F. Le montage réalisé est tel que les dispersions des deux prismes s'opposent : si l'on enlève la fente F, toutes les radiations issues de la fente source S sont recombinées en une image blanche S′. On obtient ainsi une séparation spectrale moins grande que si l'on avait monté les deux prismes de façon que les dispersions s'ajoutent, mais l'élimination de la lumière diffusée est plus parfaite [172] et il suffit, pour passer d'une radiation à l'autre, de déplacer dans son plan la fente F.

74. Théorie des monochromateurs. — La théorie des monochromateurs a été développée par Elias [**173**] et Bruhat [**164**]; nous en indiquerons seulement les points essentiels. Soient a et b les largeurs des deux fentes; les radiations que laisse passer l'appareil sont comprises entre deux longueurs d'onde extrêmes λ et $\lambda + \Delta\lambda$; si les deux lentilles qui encadrent le système dispersif ont des distances focales égales, *la largeur* $\Delta\lambda$ *de la bande spectrale* obtenue est proportionnelle à la somme $a + b$ des largeurs des deux fentes. L'éclairement du spectre est proportionnel à la largeur a de la première fente, et la surface utilisée de ce spectre est proportionnelle à la largeur b de la seconde fente : le flux lumineux admis dans le polarimètre est proportionnel au produit ab. Il en résulte que l'*on obtient le flux maximum* (ab maximum) *compatible avec une pureté donnée* ($a + b$ donné) *en donnant aux fentes des largeurs égales.*

Mais le polarimètre forme une image de la fente de sortie sur la pupille de l'œil : il est donc inutile de donner à cette fente une largeur supérieure à la largeur b_0 pour laquelle son image cesse d'être entièrement reçue par la pupille. La largeur $\Delta\lambda_0$ obtenue lorsque les deux fentes ont l'ouverture b_0 est ce que Bruhat appelle *la largeur de bande caractéristique du spectropolarimètre*; les largeurs supérieures s'obtiennent en élargissant uniquement la fente d'entrée ($a > b_0$, $b = b_0$), les largeurs inférieures en rétrécissant également les deux fentes ($a = b < b_0$). La discussion montre qu'on utilise d'autant mieux l'éclat de la source dans l'intervalle spectral employé que l'on emploie une bande plus large : si on réduit $\Delta\lambda$ à $\Delta\lambda_0/p$, on n'utilise que la fraction $1/2p$ de l'éclat de la source. *Un spectropolarimètre donné ne doit pas être employé avec des bandes de largeur trop notablement inférieure à la largeur caractéristique*; si l'on a besoin de bandes étroites, il faut employer un monochromateur très dispersif, et non pas resserrer les fentes d'un monochromateur de dispersion moyenne.

La largeur de bande caractéristique dépend à la fois du monochromateur et du polarimètre. Désignons par b'_0 la largeur de l'image de la fente b_0 formée par le polarimètre sur la pupille, par α' l'angle sous lequel on voit les plages, par α l'angle de convergence du faisceau monochromatique sur la fente de sortie du monochromateur; un théorème fondamental d'Optique géométrique (relation de Lagrange-Helmholtz) fournit la relation :

$$b_0\,\alpha = b'_0\,\alpha',$$

qui permet de calculer b_0, et par suite $\Delta\lambda_0$ à partir des données b'_0 et α' relatives à l'œil et au polarimètre. Bruhat admet que, dans un polarimètre normal, on a $b'_0 = 3{,}5$ mm et $\alpha' = 1^\circ$, soit $b'_0\,\alpha' = 1/163$ cm [1] et il appelle

(1) Cette quantité correspond, pour une pupille de sortie rectangulaire de largeur b'_0, à la quantité désignée par l au paragraphe 50 dans le cas d'une pupille de sortie circulaire (cercle oculaire).

largeur de bande caractéristique du monochromateur la largeur $\Delta\lambda_0$ correspondant à la valeur de b_0 ainsi calculée. Si la différence des épaisseurs de verre traversées dans les prismes par les deux rayons parallèles qui limitent le faisceau est e, et si l'indice du verre est n, cette largeur est donnée par la formule :

$$\Delta\lambda_0 = \frac{1}{163} \cdot \frac{2}{e\frac{dn}{d\lambda}}.$$

Pour les flints ordinairement employés, la dérivée $dn/d\lambda$ est de l'ordre de $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ par angström pour $\lambda = 5000$ Å. Un prisme équilatéral (ou un prisme de Pellin-Broca) de 6 cm de côté donne une largeur de bande caractéristique de 145 angströms. Avec un montage analogue à celui de la figure 141, en employant des prismes à sulfure de carbone d'une dizaine de centimètres de côté, Elias a pu réaliser un monochromateur dont la largeur de bande caractéristique n'était que de 5 angströms dans le violet. Avec un tel appareil, et en employant la lumière solaire, il n'est pas impossible, dans la région moyenne du spectre, de réaliser les pointés polarimétriques avec une précision de l'ordre du 1/4 de minute pour des bandes spectrales de moins de 10 angströms.

75. Centre de gravité optique. — La lumière fournie par un monochromateur n'est pas, à proprement parler, de la lumière monochromatique, puisqu'elle contient toutes les radiations comprises entre deux longueurs d'onde limites λ_1 et λ_2; leur intensité va d'ailleurs en diminuant à mesure qu'on s'écarte de la longueur d'onde moyenne, puisque, dans le cas du moins de deux fentes égales, il n'y a que pour cette longueur d'onde moyenne que l'image de la fente d'entrée coïncide avec la fente de sortie. Le prisme polariseur fournit des vibrations rectilignes ayant même orientation O P pour toutes les radiations; mais, à cause de sa dispersion rotatoire, la substance active étudiée fournit des vibrations ayant des orientations variées comprises entre deux limites O P_1 et O P_2 (fig. 143). La rotation que l'on

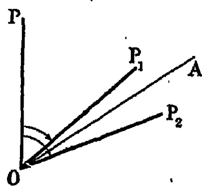


Fig. 143.

mesure correspond à une certaine orientation O A, intermédiaire entre O P_1 et O P_2, de la vibration pointée par l'analyseur : c'est la rotation de la

substance pour une certaine longueur d'onde λ_0, qu'on appelle le *centre de gravité optique* de la lumière employée.

On a longtemps admis, et certains auteurs croient encore [**173**bis] que sa position ne dépend que de la répartition des intensités lumineuses entre les diverses longueurs d'onde de la bande spectrale, et qu'il est par suite possible de la déterminer exactement en mesurant avec le polarimètre la rotation d'une plaque de quartz perpendiculaire dont la dispersion rotatoire est connue. Encore serait-il nécessaire que *la répartition des intensités ne fût pas modifiée par la présence de la substance active* : si cette substance n'est pas transparente, il faut, dans la détermination du centre de gravité optique, avoir soin, comme l'a indiqué Bates [**174**], de laisser sur le trajet du faisceau le tube polarimétrique, qu'on place alors entre le monochromateur et le polariseur. Mais il est évident que l'éclairement total produit par un faisceau de vibrations tel que O P_1, O P_2 sur une plage d'un analyseur à pénombre dépend de la nature de cette plage : il n'est pas le même si on le reçoit directement sur un prisme analyseur faisant l'angle φ avec la direction O A, ou si on le transforme par une lame approximativement demi-onde en un faisceau de vibrations elliptiques d'ellipticités toutes différentes, ou si on modifie son ouverture par une lame active mince douée de dispersion rotatoire. *La position du centre de gravité optique dépend de la nature du polarimètre employé* : c'est ainsi que Lippich a montré [**175**] que, même avec la lumière du sodium purifiée par une cuve de bichromate et une cuve de sulfate de cuivre, les rotations fournies par un analyseur de Lippich et un analyseur à lame demi-onde peuvent encore différer de 1/500 de leur valeur.

Pour être comparables entre elles, les mesures de dispersion rotatoire doivent toutes être faites avec des appareils à pénombre de même type : on adoptera toujours l'analyseur — ou le polariseur — de Lippich, qui est le plus approprié à ces mesures. Pour cet analyseur, on peut démontrer que la position O A de la vibration pointée est indépendante de la valeur de l'angle de pénombre, et qu'elle est précisément celle qu'on pointerait avec un simple prisme analyseur en cherchant à obtenir l'éclairement minimum. Soit alors β l'angle de O A avec O P, et α la rotation produite par la substance pour les radiations de longueur d'onde λ; désignons par $i\,d\lambda$ l'éclairement que produiraient, si l'analyseur était enlevé, les radiations de longueurs d'onde comprises entre λ et $\lambda + d\lambda$: l'éclairement total est :

$$I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i \sin^2(\alpha - \beta)\, d\lambda.$$

L'angle β correspondant au minimum d'éclairement est déterminé par la condition $dI/d\beta = 0$, ou $\int i \sin(\alpha - \beta) \cos(\alpha - \beta)\, d\lambda = 0$; si la rotation

ne varie pas trop dans l'intervalle λ_1, λ_2, on peut écrire cette relation sous la forme :

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i\,(\alpha-\beta)\,d\lambda = 0$$

Représentons par une courbe les rotations α d'une lame de quartz en fonction des longueurs d'onde (fig. 144), et supposons que la bande spectrale soit assez étroite pour que cette courbe de dispersion rotatoire puisse être confondue avec une droite A_1 A_2 dans l'intérieur de cette bande; figurons également la droite P_1 P_2 qui représente la rotation β correspondant au centre de gravité optique λ_0. La formule que nous venons d'écrire établit une relation linéaire entre les ordonnées α—β des différents points de la courbe A_1 A_2, comptées à partir de la droite P_1 P_2. Etudions maintenant une autre substance, ayant même rotation β pour λ_0, pour laquelle la dispersion rotatoire est représentée par une autre droite B_1 B_2 : il existe, entre les ordonnées $\alpha - \beta$ des droites B_1 B_2 et A_1 A_2, un rapport qui est le même pour toutes les longueurs d'onde, et la formule qui définit le minimum d'éclairement est encore vérifiée pour cette substance [**176**]. Mais considérons une troisième substance, pour laquelle, α et $d\alpha/d\lambda$ ayant encore même valeur pour λ_0, la dispersion rotatoire est représentée par une courbe C_1C_2 tangente

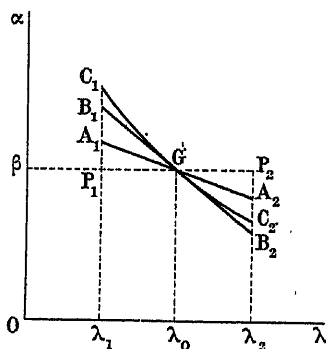


Fig. 144.

en G à B_1 B_2, mais concave vers le haut; tous les termes positifs $i\,(\alpha-\beta)\,d\lambda$ correspondant aux longueurs d'onde λ inférieures à λ_0 sont augmentés, tous les termes négatifs correspondant aux longueurs d'onde plus grandes sont diminués en valeur absolue : la formule n'est plus vérifiée et l'éclairement minimum ne correspond plus à la rotation β.

La notion du centre de gravité optique n'a donc de sens que si la dispersion rotatoire de la substance étudiée est proportionnelle à celle du quartz [**177, 178**], ce qui est très rare. Les erreurs peuvent devenir particulièrement

importantes lorsqu'on recherche des anomalies de dispersion [**164**]; dans tous les cas, il est nécessaire d'*employer aux mesures des bandes spectrales assez étroites pour que la portion correspondante de la courbe de dispersion rotatoire puisse être assimilée à une droite, ce qui n'est possible que si la différence* $\alpha_1 - \alpha_2$ *des rotations extrêmes n'est pas trop grande par rapport aux erreurs de pointé.* Dans ces conditions, on peut négliger la variation avec la longueur d'onde de l'éclat de la source de lumière blanche et de la sensibilité de l'œil : la quantité i peut être assimilée à une constante et on obtient en général une précision suffisante en admettant que la rotation mesurée correspond à la longueur d'onde moyenne de la bande fournie par le monochromateur : on détermine généralement cette longueur d'onde après chaque mesure en envoyant le faisceau, par l'introduction d'un miroir, sur un spectroscope étalonné.

76. Emploi d'écrans colorés. — Pour éviter l'emploi d'un monochromateur, trop compliqué pour les chimistes, Landolt [**179**] avait proposé de séparer dans la lumière blanche de larges bandes spectrales par l'interposition de cuves contenant des solutions colorées convenables, de façon à absorber les régions du spectre situées à droite et à gauche de la bande choisie. Les bandes spectrales données par les filtres de Landolt sont très larges, leur largeur atteignant quelquefois 700 angströms : la rotation α peut varier de 30 % d'une extrémité à l'autre, et la position du centre de gravité optique dépend toujours, non seulement de la source utilisée, mais de la substance active étudiée. Il est donc impossible de faire avec ces filtres des mesures précises, d'autant plus que la couleur des radiations transmises varie nettement d'une extrémité à l'autre de la bande qu'ils fournissent et qu'il est par suite impossible d'obtenir l'identité de couleur des deux plages lors du pointé.

L'emploi d'écrans colorés n'est acceptable que si l'on rapproche suffisamment les limites des régions de transparence des deux écrans qui absorbent les deux côtés du spectre, de façon à ne laisser passer qu'une bande étroite, comparable à celle que fournit un monochromateur [**180**] : dans ces conditions, la variation de la rotation α d'un bord à l'autre de cette bande peut rester petite par rapport à l'angle de pénombre, et la notion de centre de gravité optique peut avoir un sens. Mais on n'arrive jamais ainsi à réaliser la série continue de mesures, d'une extrémité à l'autre du spectre, que permet l'emploi d'un monochromateur, et on ne dispose pas des réglages d'intensité et de pureté que permet ce dernier appareil par la variation de la largeur des fentes; il faut d'ailleurs déjà une collection importante d'écrans pour déterminer par exemple cinq points de la courbe de dispersion rotatoire.

L'emploi des écrans colorés a rendu de grands services aux premiers

chimistes qui ont voulu employer à leurs recherches les mesures de dispersion rotatoire. Mais il doit aujourd'hui disparaître : *si l'on veut étudier complètement et en détail la dispersion d'une substance, il faut employer une source de lumière blanche et un monochromateur à grande dispersion; si l'on se contente, ce qui est généralement suffisant pour les applications chimiques, de mesurer la rotation pour quelques longueurs d'onde, on a des mesures à la fois plus précises et plus commodes en employant les diverses raies de l'arc au mercure* (§ 81), *séparées par les monochromateurs de maniement facile que fournissent aujourd'hui tous les constructeurs.*

Il n'est guère qu'un cas où l'emploi de filtres peut être recommandé : c'est pour des appareils de poche (Goerz), destinés à des dosages rapides et peu précis, tels que celui du sucre dans les betteraves ou dans l'urine : on emploie alors des écrans de gélatine colorée disposés dans l'appareil. Avec un filtre jaune ou un filtre vert, on peut ainsi mesurer des rotations d'une dizaine de degrés à 1/10 de degré près sans aucune installation spéciale, en dirigeant simplement l'appareil tenu à la main vers le ciel ou vers une lampe quelconque.

II. *EMPLOI DE SOURCES MONOCHROMATIQUES*

77. Généralités sur la purification des radiations. — Les méthodes que nous avons décrites dans la première partie de ce chapitre sont d'un emploi assez délicat, tant par la nécessité d'employer la lumière solaire ou l'arc électrique que par la nécessité d'avoir recours à des monochromateurs très dispersifs et soigneusement étalonnés. On s'affranchit de toutes ces difficultés en utilisant des sources de lumière monochromatique : chacune de celles que nous allons décrire fournit une ou plusieurs radiations dont les longueurs d'onde sont connues à l'avance avec une très grande précision.

Avec une source telle que l'arc au mercure, dont le spectre contient plusieurs radiations monochromatiques, il faut isoler celle que l'on veut étudier avant de l'admettre dans le polarimètre; d'autre part, une source quelconque, lorsqu'elle est suffisamment poussée pour donner une lumière intense, émet toujours, à côté du spectre de raies, un spectre continu qu'il est nécessaire d'éliminer. Cette purification peut souvent être réalisée par l'emploi d'écrans colorés : d'une part, les radiations monochromatiques à séparer sont toujours assez éloignées et l'on peut trouver des filtres absorbant totalement celles qu'on veut éliminer sans affaiblir trop celle qu'on veut employer; d'autre part, l'intensité du spectre continu est généralement assez faible par rapport à celle du spectre de raies, et il suffit d'en éliminer les parties les plus éloignées pour que la bande conservée n'ait plus grande influence sur la position du centre de gravité optique.

Mais les écrans colorés, lorsqu'ils sont assez absorbants pour être effi-

caces, présentent toujours une absorption notable pour la radiation même qu'on veut isoler : *il est préférable d'employer une purification spectrale.* Pour les raisons que nous venons d'indiquer, il n'est pas nécessaire d'employer une très grande dispersion : on peut même se contenter, suivant une méthode indiquée par Perkin [**181**], de placer devant l'œil, entre la dernière lentille de la lunette d'observation et le cercle oculaire, un prisme à vision directe, qui sépare les images des plages données par les diverses radiations monochromatiques. Il est toutefois préférable de réaliser la purification spectrale avant le polarimètre, par l'emploi d'un monochromateur à faible dispersion : un appareil dont l'organe dispersif est un prisme de Pellin-Broca (fig. 139) de 4 cm de côté, transmettant un faisceau de 2 cm de largeur et ayant une largeur de bande caractéristique de 220 angströms (§ 74), est largement suffisant dans la plupart des cas. On peut d'ailleurs le simplifier en remplaçant les fentes à largeur variable, à l'entrée par une fente fixe, à la sortie par un trou de diamètre un peu inférieur à la largeur de la fente, et en supprimant la graduation portée par le tambour; il est, en effet, inutile de mesurer les longueurs d'onde, qui sont connues à l'avance : on place pour chaque raie le prisme à la position correcte en vérifiant que l'image correspondante de la fente couvre bien le diaphragme d'entrée du polarimètre, ou, ce qui revient au même, que son image définitive couvre bien le cercle oculaire. *Le monochromateur est alors d'une extrême simplicité d'emploi*, et le passage d'une radiation à l'autre s'effectue par une simple rotation du prisme, d'une façon plus rapide et plus commode que par la substitution les uns aux autres de jeux d'écrans colorés.

Le seul inconvénient qui subsiste est que l'on peut être gêné par la lumière diffusée, surtout dans les mesures faites à l'extrémité violette du spectre (§ 73) : on s'en débarrasse facilement, suivant la méthode de Lowry [**182, 183**], en disposant un prisme à vision directe devant l'oculaire.

78. Lampe à sodium. — La plupart des mesures polarimétriques ont été effectuées jusqu'ici avec la raie jaune du sodium — raie D du spectre solaire. On la produit, dans la technique courante des laboratoires de chimie, en plaçant dans la flamme d'un bec Bunsen à gaz d'éclairage, ou d'un brûleur analogue à alcool ou à acétylène, une cuillère de platine contenant des morceaux de chlorure de sodium fondu et concassé. Il est inutile de colorer toute la flamme du Bunsen; il faut, au contraire, n'utiliser que la partie la plus chaude. On y arrive en plaçant la cuillère G sur le côté de la flamme à peu près au-dessus du bord du tube T et au niveau du sommet du cône bleu D (fig. 145) : on obtient ainsi une traînée éclatante B B dont on forme l'image sur le diaphragme d'entrée du polarimètre. On peut d'ailleurs régulariser l'alimentation de la flamme en vapeur de sodium en faisant couler par capillarité une solution chlorhydrique de sel marin le long d'un fais-

ceau de fils de platine [184]. Bien entendu, on entoure la flamme d'une cheminée métallique ne présentant que l'ouverture nécessaire au passage du faisceau polarimétrique.

L'éclat de la flamme de sodium n'est malheureusement pas assez grand pour permettre des mesures de précision. On peut l'augmenter un peu en remplaçant le chlorure par le bromure de sodium. On peut aussi réaliser une flamme plus chaude et une couche éclairante plus épaisse, et par suite obtenir un éclat plus grand, en employant un bec Méker, c'est-à-dire un brûleur Bunsen dont le tube est muni d'une grille épaisse qui empêche la

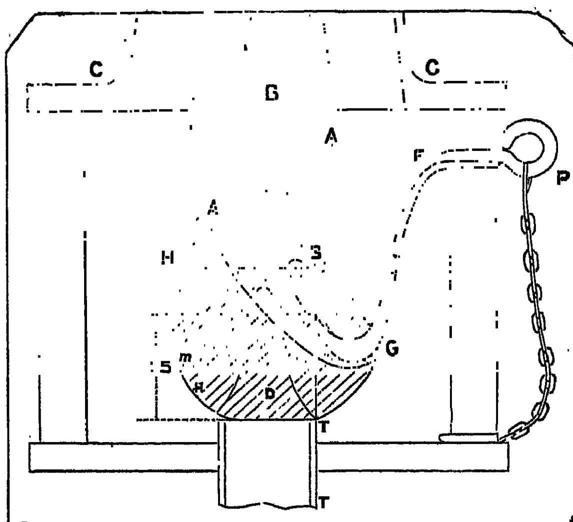


Fig. 145.

rentrée de la flamme et permet d'augmenter la proportion d'air, et en disposant les morceaux de sel dans la flamme sur une petite toile métallique [185]; on régularise l'évaporation du chlorure de sodium en y incorporant un peu de bichromate de potassium [186] ou en faisant couler le sel fondu à travers un tube de porcelaine poreux [187]. On peut encore augmenter la température en insufflant un jet d'oxygène, par un tube de platine (fig. 146), à travers la grille du bec Méker [183]. On a également employé la flamme du chalumeau à gaz d'éclairage et oxygène, ou mieux du chalumeau oxyacétylénique, en y plaçant des baguettes formées de bicarbonate et de bromure de sodium [188], ou encore des baguettes de carbonate de sodium ou de soude caustique fondue [189]; ces baguettes, surtout les premières, ont l'inconvénient de s'user rapidement, de sorte qu'il faut les avancer constamment. Il est plus commode d'augmenter la quantité de vapeur de sodium que contient la flamme du chalumeau en chargeant les gaz qui l'alimentent de particules de sels en suspension, soit qu'on y pul-

vérise des gouttelettes d'une solution saline par le procédé de Gouy [**190, 191**], soit qu'on leur fasse entraîner des poussières d'une poudre saline :

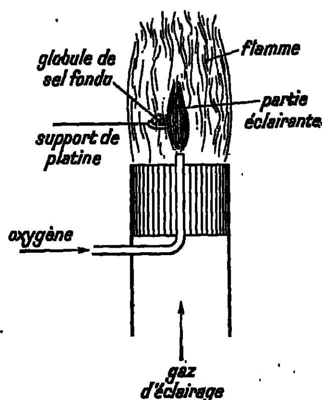


Fig. 146.

Caldwell et Whymper [**192**] se contentent d'employer un bec Méker et de faire traverser au gaz qui l'alimente un flacon (fig. 147) contenant un

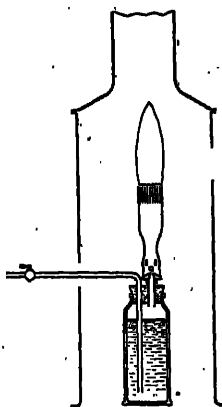


Fig. 147.

mélange de sable fin et de carbonate de sodium sec; l'appareil de Dufour [**193**] comprend un réservoir R (fig. 148) dans lequel l'hélice H, mue par un moteur électrique, entretient un nuage permanent de poussière du sel versé par le tube C : un courant d'air sec, arrivant par le tube B, entraîne ces poussières, par l'espace annulaire compris entre J et K, dans la flamme fournie en S par le mélange d'oxygène et d'acétylène qui arrive par le tube A.

On obtient ainsi des flammes d'éclat suffisant pour que les erreurs de

pointé soient nettement inférieures à la minute : mais le montage est compliqué, d'autant qu'il est nécessaire de placer la flamme sous un ventilateur qui aspire les vapeurs en dehors du laboratoire; cette précaution est particulièrement indispensable lorsqu'on emploie du bromure de sodium, les vapeurs de brome étant toxiques et attaquant les appareils. *La lumière du sodium est beaucoup plus difficile à produire avec une intensité suffi-*

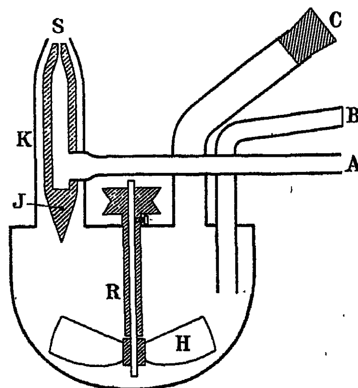


Fig. 148.

sante que la lumière du mercure (§ 81) : *aussi son emploi tend-il à disparaître de la polarimétrie courante.*

Les difficultés d'emploi sont encore plus grandes lorsqu'on utilise comme source la flamme de l'arc électrique jaillissant entre deux charbons dont l'un renferme une mèche de verre : ce procédé, indiqué par Lowry [**183**], donne un éclat encore plus grand que la flamme de Dufour, mais il ne sera certainement jamais employé qu'exceptionnellement.

79. Purification de la lumière du sodium. — Même pour les mesures courantes, il est nécessaire de débarrasser la lumière de la flamme de sodium des radiations bleues qu'elle contient toujours : on y arrive facilement en lui faisant traverser une cuve contenant une solution de bichromate de potassium, ou en plaçant sur la pupille d'entrée du polarimètre un cristal de bichromate [**112**]. On aura une idée de la nécessité de cette purification par les chiffres suivants, obtenus par Landolt [**194**] : pour la lumière totale d'une flamme de bec Méker au chlorure de sodium, le centre de gravité optique est 5880,6 Å; il devient 5889,4 Å après traversée d'une épaisseur de 1 cm, 5 d'une solution de bichromate à 6 %, et 5894,8 Å avec 10 cm d'une solution à 9 %; la purification déplace donc le centre de gravité optique de 2,4 ‰ et diminue de près de 0,5 % la rotation observée pour une lame de quartz ou une solution de sucre.

Il est même bon d'éliminer, non seulement les radiations bleues, mais encore les radiations rouges; c'est ainsi que Lippich [175] trouve que, même avec la cuve de bichromate de 10 cm, le centre de gravité optique passe de 5893,7 à 5919,3 Å, ce qui correspond à un accroissement de 0,8 % de la rotation du quartz, lorsqu'on remplace dans la flamme du Bunsen le chlorure par du bromure de sodium. En ajoutant après la cuve au bichromate 1 cm d'une solution à 13,6 % de chlorure cuivrique, le centre de gravité optique de la flamme de chlorure revient à 5880 Å. Mais cette dernière solution absorbe déjà notablement le jaune : Lippich a montré qu'on obtenit de meilleurs résultats en la remplaçant par une solution de sulfate uraneux, obtenue en réduisant une solution de 5 g de sulfate d'uranyle dans 100 cm^3 d'eau par 2 g de zinc en poudre et 3 cm^3 d'acide sulfurique concentré : le *filtre de Lippich* [10 cm $Cr^2O^7K^2$ et 1,5 cm $(SO^4)^2U$] donne un centre de gravité optique de 5893,2 Å, pratiquement identique à celui que fournit la purification spectrale.

Mais le filtre de Lippich est d'un emploi délicat; une erreur sur la concentration peut modifier la position du centre de gravité optique de la lumière transmise; le sulfate uraneux s'oxyde à l'air pour redonner du sulfate d'uranyle : il est préférable à tous points de vue de recourir à la purification spectrale, que la simplicité d'emploi des monochromateurs actuels met à la portée de tous les chimistes. *Toutes les fois que l'on veut mesurer une rotation avec une erreur relative inférieure à* 1/100 (12 minutes sur 20 degrés), *il faut placer un monochromateur entre la flamme de sodium et le polarimètre.*

80. Centre de gravité optique de la lumière du sodium. — La raie D du sodium est en réalité une raie double, formée de deux raies voisines D_1 et D_2 dont les longueurs d'onde sont 5896,2 et 5890,2 Å. Leur écartement est de 6 Å : leur séparation est à la rigueur possible avec un monochromateur puissant (§ 74). Mais cette séparation, qui a été réalisée dans certaines mesures polarimétriques par Lowry [183], est en général parfaitement inutile : les longueurs d'onde ne diffèrent que de 1/1000, et les rotations, pour une substance ayant la dispersion du quartz, ne diffèrent que de 1/500 (soit 40′ pour une rotation de 360°); cette différence est presque toujours assez petite par rapport à l'angle de pénombre pour ne pas affecter la qualité des extinctions des plages et la précision des pointés. La séparation des deux raies exige d'ailleurs l'emploi de fentes étroites et l'on est amené à compenser la perte de la lumière par l'emploi de sources exceptionnellement puissantes, dont les raies d'émission sont notablement élargies, de sorte que le centre de gravité optique de chacune des raies est moins bien défini que celui de l'ensemble des deux raies dans une flamme ordinaire.

La moyenne des longueurs d'onde des deux raies D est 5893,2 Å; mais

la raie D_2 est plus brillante que la raie D_1, le rapport des intensités étant 1,6, de sorte que le centre de gravité optique a pour longueur d'onde 5892,5 Å. Ce résultat est valable pour les flammes ordinaires, peu chargées de vapeur de sodium; mais, d'après des recherches déjà anciennes de Zöllner [**195**], d'après des observations interférométriques de Ebert [**196**], l'augmentation de la densité de la vapeur de sodium entraîne un élargissement dissymétrique de la raie D_1, l'élargissement étant plus grand du côté des grandes longueurs d'onde. Il en résulte un déplacement vers le rouge du centre de gravité optique, et la rotation produite par une substance donnée diminue à mesure que l'éclat de la source augmente. C'est ce qu'a vérifié expérimentalement Schönrock [**197**] : la source étant constituée par une baguette de soude placée dans la flamme d'un chalumeau à oxygène, la rotation d'une plaque de quartz ou d'une solution de sucre diminue de 0,4 ‰ (140 secondes sur 100 degrés) lorsqu'on fait avancer la baguette depuis le bord de la flamme jusqu'à sa partie la plus chaude : le déplacement correspondant du centre de gravité optique est 1,1 angström.

Il convient pourtant d'ajouter que, d'après Bates [**198**], les élargissements des deux raies D_1 et D_2 sont symétriques, et que les déplacements, qui existent certainement, du centre de gravité optique seraient dus à l'impossibilité d'éliminer totalement le fond continu du spectre. D'autre part, d'après un résultat de Wood [**199**], que l'on ne saurait d'ailleurs tenir pour définitif, le rapport des intensités des raies D_2 et D_1 varierait, suivant la température de la flamme et la quantité de sodium, de 1,35 à 3,75, ce qui entraînerait un déplacement de 1,7 Å du centre de gravité optique. Les variations peuvent encore être plus grandes lorsqu'on emploie les sources exceptionnellement intenses, telles que l'arc entre charbons à mèche de verre de Lowry, dans lesquelles les raies apparaissent souvent spontanément renversées; ce renversement s'observe d'ailleurs également lorsqu'on opère avec des baguettes de carbonate fondu placées dans la flamme oxhydrique, si l'on enfonce la baguette jusqu'à la partie la plus chaude de la flamme.

En résumé, il est impossible, à cause du renversement des raies, d'obtenir des sources assez intenses pour les mesures de précision, et de plus le centre de gravité des sources utilisables n'est pas connu à 1 Å près. Les mesures de rotation, faites par un même observateur employant toujours la même flamme, sont comparables entre elles; les mesures faites dans deux laboratoires différents ne sont pas comparables entre elles, et peuvent différer de 1/3000. *La lumière monochromatique du sodium n'est pas utilisable pour la polarimétrie de précision.*

81. Arc au mercure. — La source de beaucoup la plus commode pour les mesures de polarimétrie courante est l'arc au mercure. Les premières

lampes à mercure industrielles, construites par Cooper-Hewitt en 1902 (fig. 149), étaient des lampes en verre, fonctionnant avec une température

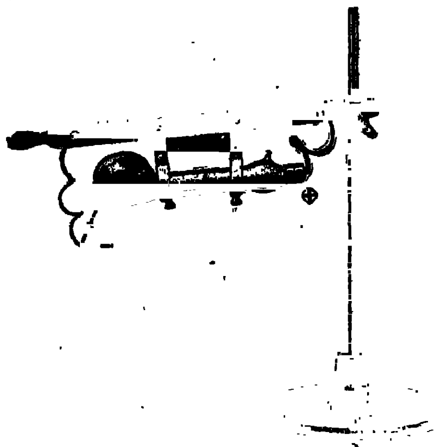


Fig. 149.

intérieure de 150° sous une pression d'environ 2 mm de mercure; les raies qu'elles donnent sont très fines. Mais, en polarimétrie, la finesse des raies importe peu et l'on a surtout besoin d'un grand éclat : comme nous l'avons vu à propos du doublet du sodium, la diminution de sensibilité due à l'élargissement de la raie et à la non-extinction simultanée de toutes ses radiations n'entre jamais en ligne de compte tant que la largeur de la raie ne dépasse pas 5 à 6 angströms [**200**]. Il y a donc intérêt à employer des lampes plus poussées, fonctionnant à température plus élevée; l'enveloppe doit alors être en quartz, la température peut être celle du rouge sombre, et correspond à une pression de la vapeur de mercure de l'ordre de 1 à 2 atmosphères. On augmente encore l'éclat en donnant au tube une forme telle que la lumière recueillie provienne de la tache cathodique (lampe Cotton [**201**] fig. 150 *a*), ou que son observation se fasse suivant l'axe de la colonne lumineuse (fig. 150 *b*), de façon à employer la lumière émise par une grande épaisseur de vapeur luminescente. Les modèles usuels sont construits pour fonctionner sur le courant continu 110 ou 220 volts, et consomment environ 3 ampères; on les allume par basculement, de façon à établir pendant un instant un court-circuit intérieur par le mercure liquide; on a pu supprimer ce basculement et rendre l'allumage automatique en remplissant la lampe avec du néon [**202**]. On a construit également des lampes fonctionnant sur courant alternatif grâce à l'emploi d'un transformateur spécial [**203**]. Toutes ces lampes sont d'une grande facilité d'emploi, et d'une durée assez longue (plusieurs milliers d'heures).

Les lampes à courant continu doivent être montées sur le secteur, en

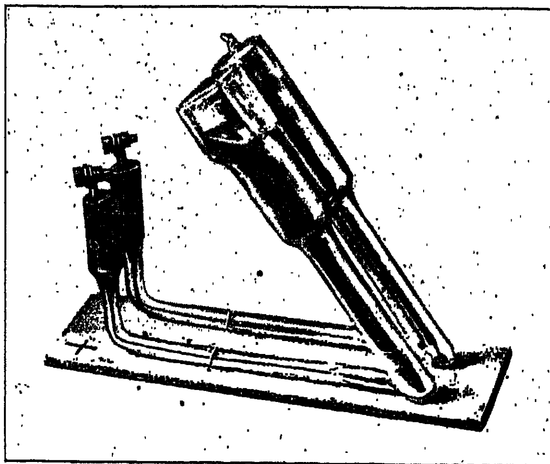


Fig. 150 *a*.

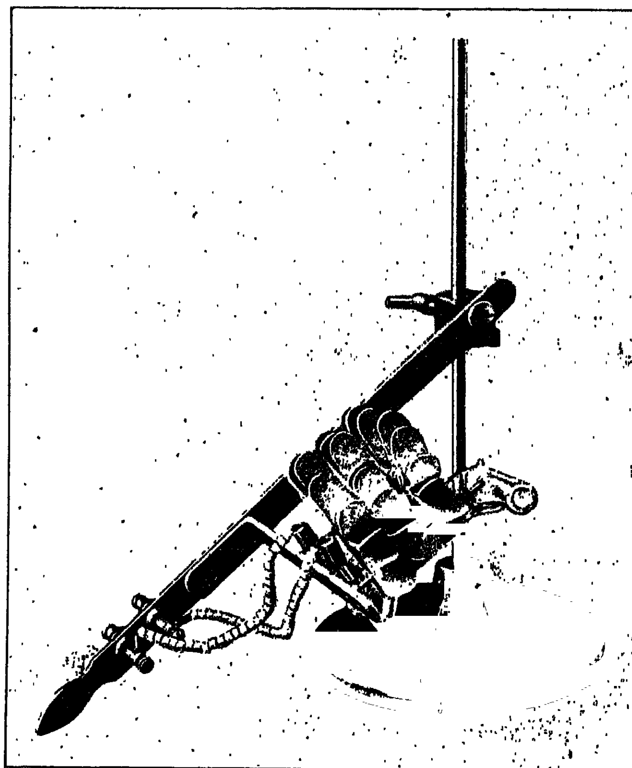


Fig. 150 *b*.

respectant la polarité des électrodes, par l'intermédiaire d'une résistance R (fig. 151); il est bon de disposer également en série une self à noyau de fer L,

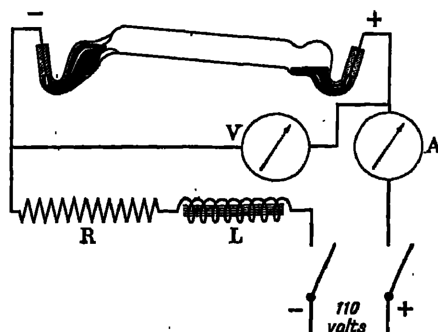


Fig. 151.

qui facilite l'allumage. La valeur à donner à la résistance dépend du type de lampe : pour un certain type de lampe de 110 volts, elle peut être de 11 ohms; le courant d'allumage, correspondant au court-circuit par le mercure, est de 10 ampères; à mesure que la lampe s'échauffe, le courant diminue, pendant que la différence de potentiel entre les bornes de la lampe augmente. L'état de régime est atteint au bout d'un temps qui est de l'ordre d'une dizaine de minutes, ce que l'on constate par le fait que les indications de l'ampèremètre A et du voltmètre V ne varient plus; pour la lampe 110 volts citée, on a 3,5 ampères et 75 volts aux bornes : on peut alors commencer les mesures polarimétriques.

L'arc au mercure donne dans le spectre visible cinq raies principales, dont une double; leurs longueurs d'onde en angströms sont :

5791 et 5770 : raie jaune.
5461 : raie verte.
4917 : raie bleue.
4358 : raie violette.
4047 : raie violette (violet extrême).

L'arc à enveloppe de quartz émet en outre un certain nombre de radiations ultra-violettes : *on n'oubliera pas que ces radiations sont dangereuses pour les yeux et la peau, et l'on prendra toujours soin d'enfermer la lampe dans une lanterne dont on fera sortir le faisceau polarimétrique à travers une fenêtre de verre.*

Les différentes radiations peuvent être isolées à l'aide d'écrans absorbants, soit qu'on emploie des écrans de gélatine colorée, soit qu'on utilise des cuves contenant des liquides colorés. Voici, d'après Sève **[204]** et Fabry **[205]**, ceux qui donnent les meilleurs résultats. Le doublet jaune s'isole à l'aide d'une cuve contenant une solution d'éosine ou une solution concen-

trée de bichromate de potassium. La raie verte s'isole avec une cuve de chromate neutre de potassium qui arrête toutes les radiations de longueur d'onde plus courte et un verre au didyme, ou une cuve de chlorure de didyme, qui absorbe la raie jaune. Enfin, la raie violette 4358 Å s'isole à l'aide d'une cuve d'eau céleste, qui arrête les radiations de longueur d'onde plus grande, et d'une solution acide de sulfate de quinine, qui arrête la raie 4047.

Nous avons déjà dit (§ 77) *qu'il est préférable d'employer un monochromateur* : les intervalles qui séparent les raies étant tous supérieurs à 300 Å, un appareil ayant pour système dispersif un prisme de Pellin-Broca convient parfaitement pour les mesures courantes. Pour des mesures de précision, il est préférable d'employer un monochromateur plus dispersif, de façon à mieux éliminer le spectre continu que fournissent toujours les lampes un peu poussées, ainsi que les quelques raies, d'ailleurs très peu intenses, qui s'ajoutent dans le spectre à celles que nous avons signalées; on prendra également les précautions nécessaires pour éliminer la lumière diffusée (§ § 73 et 77).

82. Emploi des raies de l'arc au mercure. — La raie la plus importante au point de vue polarimétrique est la raie verte 5461, qui est très intense, et se trouve au milieu du spectre visible, dans la région où l'œil est le plus sensible : il n'est pas difficile, avec une lampe en quartz et une pénombre convenable, de réduire les erreurs de pointé à moins d'une demi-minute. Son centre de gravité optique est beaucoup mieux défini que celui des raies du sodium, parce qu'elle est beaucoup plus fine : son étude au spectroscope à échelons montre bien qu'elle est accompagnée de satellites, mais ces satellites sont extrêmement voisins de la raie principale, leur distance étant inférieure à 0,4 angström. Les expériences de Bates [**198**] ont montré que, même pour une rotation de 250°, il est impossible de mettre en évidence un déplacement du centre de gravité optique dû aux modifications de l'émission lorsqu'on change le régime de la lampe; Lowry [**183**] déclare que, sur les 24 radiations qu'il a essayées pour la mesure de rotations produites par de grandes longueurs de quartz, c'est la seule qui permette de mesurer à 1/100 de degré près une rotation de 12 000° aussi aisément qu'une rotation de 5°.

C'est pourquoi *la radiation verte du mercure* $\lambda = 5460{,}7$ Å *est universellement considérée aujourd'hui comme la radiation fondamentale de la polarimétrie de précision*; c'est la radiation à laquelle sont rapportées officiellement toutes les mesures faites à Washington au Bureau of Standards. *La commodité avec laquelle on la produit avec une intensité suffisante, la régularité et la propreté du fonctionnement de la lampe à mercure doivent également la faire préférer à la raie du sodium pour toutes les mesures courantes.*

Les deux raies jaunes, 5790,6 et 5769,6 Å, sont distantes l'une de l'autre de 21 Å : elles peuvent donc être séparées par l'emploi d'un monochromateur assez dispersif. Les rotations qu'elles donnent, pour une substance ayant la dispersion du quartz, diffèrent l'une de l'autre d'environ 1/150 : dans les mesures courantes, où l'on emploie un monochromateur de type plus simple, on lit la rotation correspondant à l'ensemble des deux raies; on admet alors que le centre de gravité optique a pour longueur d'onde la longueur d'onde moyenne 5780 Å; les pointés peuvent être aussi précis qu'avec la raie verte. Il faut pourtant noter que les lampes en quartz, dont l'emploi est nécessaire pour avoir des pointés très précis, fonctionnent à la température du rouge, si bien qu'un spectre continu de rayonnement thermique s'y superpose au spectre de raies; l'intensité du spectre continu, négligeable dans la région verte, ne l'est plus dans la région jaune et encore moins dans la région rouge; *sa présence exige qu'on emploie toujours, avec les lampes en quartz, une purification spectrale, et qu'on ne se contente pas de la cuve de bichromate ou d'éosine qui laisse passer le rouge.*

La raie bleue 4917 Å est beaucoup moins intense que les précédentes : elle peut pourtant, avec les lampes en quartz, être employée aux mesures polarimétriques, si l'on donne une valeur assez grande à l'angle de pénombre. La raie extrême 4047 n'est guère utilisable à cause du peu de sensibilité de l'œil dans cette région spectrale; elle ne peut donner de mesures précises que par l'emploi des procédés photographiques (cf. § 85).

La raie violette 4358,3 Å, qui est très intense, peut au contraire être employée aux mesures visuelles. On est alors généralement conduit à donner à l'angle de pénombre une valeur plus grande que pour l'emploi des raies jaune et verte; on arrive toutefois à employer des angles de pénombre de 4 à 5°, de sorte que les pointés peuvent être faits à 1 minute près; mais, comme les rotations sont en général près de deux fois plus grandes pour le violet que pour le jaune, l'erreur relative sur leur mesure n'est pas plus grande. La raie violette est accompagnée de deux satellites, de longueurs d'onde 4348 et 4341 angströms, dont les monochromateurs ordinaires ne permettent pas la séparation; les changements de régime de la lampe, modifiant leur intensité relative, peuvent déplacer le centre de gravité optique de l'ensemble : Lowry [**183**] a montré que, même avec des lampes très poussées, la rotation ne diffère pas de 1/3000 de celle qui correspond à la raie 4358,3 pure.

La raie violette du mercure peut donc fournir des mesures de rotation précises, et elle est la seule qui permette d'arriver à ce résultat dans cette partie du spectre : *elle y joue le rôle fondamental que joue la raie verte dans la partie moyenne. Lorsque l'on veut caractériser par un nombre la dispersion rotatoire d'une substance, le meilleur procédé est de donner le rapport des rotations* $\alpha_{436}/\alpha_{546}$ *qu'elle produit pour les raies violette et verte du mercure.*

Les appareils — lampes en quartz, monochromateurs et polarimètres — que l'on construit couramment aujourd'hui permettent de déterminer sans difficulté les deux rotations à 1/1000 près, pourvu que la rotation dans le vert soit d'une vingtaine de degrés, et de déterminer par suite leur rapport avec une erreur relative inférieure à 1/500.

83. Emploi d'autres radiations. — Lorsqu'on veut étudier en détail la courbe de dispersion rotatoire, il est nécessaire de faire des mesures pour un nombre plus grand de radiations. On trouvera dans les mémoires de Lowry [**183, 207**] la liste complète des radiations qu'il a réussi à employer à la polarimétrie.

La *flamme de lithium* fournit une radiation rouge de longueur d'onde 6708 Å; elle est malheureusement peu lumineuse; même en plaçant un globule de carbonate de lithium dans la flamme d'un chalumeau à gaz d'éclairage et oxygène, ou en chargeant les gaz d'alimentation de carbonate de lithium pulvérisé [**206**], et en réduisant le monochromateur au simple prisme de Perkin, il est impossible de réduire la pénombre au-dessous de 7° et par suite d'avoir des erreurs de pointé inférieures à 2′.

La *flamme de thallium* fournit une radiation verte de longueur d'onde 5350 Å. Le chlorure de thallium, étant très volatil, ne donne, lorsqu'on le place dans la flamme, qu'une illumination fugitive; Lowry a toutefois pu obtenir une lumière stable très intense et convenant parfaitement aux mesures polarimétriques : il fait passer l'oxygène qui alimente le chalumeau dans un ballon de quartz contenant du chlorure de thallium qu'il chauffe suffisamment pour charger l'oxygène de vapeurs. *On n'oubliera pas, si on emploie cette flamme, que les sels de thallium sont fortement toxiques.*

On obtient des intensités lumineuses beaucoup plus grandes en prenant comme source de lumière la flamme de l'*arc électrique jaillissant entre deux électrodes métalliques*. La principale difficulté d'emploi d'un tel arc est d'obtenir un refroidissement suffisant des électrodes pour éviter leur fusion trop rapide. Lowry emploie des électrodes courtes (3 cm de longueur et 6 mm de diamètre) portées par des cylindres de cuivre de plus grande section (16 mm de diamètre) et leur impose, par un petit moteur électrique, des mouvements de rotation de sens inverses et de vitesse convenable. Il a ainsi pu obtenir, avec des électrodes d'*argent*, les raies : 5472, 5466, 5209 et avec des électrodes de *cuivre*, les raies : 5782, 5700, 5218, 5153, 5106, 4705, 4651, 4587, 4378. Des électrodes d'alliages argent-zinc ou cuivre-zinc fournissent, en plus des précédentes, les raies du *zinc* 6364, 4811, 4722, 4680. Des électrodes d'alliage argent-cadmium [**207**] fournissent, en plus des raies de l'argent, les raies du *cadmium* : 6438,5; 5085,8; 4799,9 et 4678,4. Toutes ces raies doivent être séparées les unes des autres et du fond continu du spectre par un monochromateur suffisamment dispersif.

L'emploi des arcs entre électrodes métalliques est extrêmement pénible; les monochromateurs puissants qu'ils exigent pour la séparation des raies permettraient d'obtenir beaucoup plus commodément, à partir de l'arc entre charbons, des bandes spectrales assez étroites pour fournir d'excellentes mesures polarimétriques. Ils devront donc être réservés pour des mesures où l'on a besoin de connaître le centre de gravité optique de la lumière employée avec une précision exceptionnelle. Il serait pourtant fort désirable de pouvoir introduire dans la technique polarimétrique courante les radiations du cadmium; ce sont des raies très fines, dépourvues de satellites, aisément séparables les unes des autres; la raie 6438 permettrait de compléter par une mesure dans le rouge la série de mesures fournie par l'arc au mercure; la raie verte 5086 et la raie bleue 4800 se placent bien dans le vide un peu grand laissé entre elles par les raies 5461 et 4358 du mercure.

Aussi a-t-on cherché à réaliser des *arcs au cadmium enfermés* analogues à l'arc au mercure et d'emploi aussi commode. La difficulté vient de ce que la solidification du cadmium au moment du refroidissement entraîne généralement le bris de la lampe. Lowry et Abram **[208]** ont proposé d'éviter cet inconvénient capital en maintenant le cadmium à l'état solide par un refroidissement d'eau : l'appareil est compliqué, d'autant qu'il faut constamment le maintenir en communication avec une pompe pour évacuer les gaz dégagés par les électrodes solides. Sand **[209]** a proposé d'ajouter au cadmium un peu de zirconium en poudre : mais la rupture n'est évitée qu'à la condition qu'il y ait une quantité d'impuretés suffisante pour altérer nettement le spectre. Enfin, Bates **[210]** a construit une lampe dans laquelle l'adhérence au quartz est évitée par l'addition d'un peu de gallium au cadmium pur; la pression de vapeur du gallium est assez faible pour que le spectre du cadmium reste pur : la lampe de Bates serait sans doute pratique si le gallium n'était pas introuvable.

III. *MESURES EN DEHORS DU SPECTRE VISIBLE*

84. Appareils utilisables dans l'ultra-violet. — Les premières mesures polarimétriques dans l'ultra-violet ont été effectuées par Soret et Sarasin **[211]**, qui ont étudié la rotation du quartz, et par Guye **[212]**, qui a étudié la rotation du chlorate de sodium. Les difficultés expérimentales de ces mesures ont fait qu'elles n'ont d'abord pas été étendues à d'autres corps; quelques substances actives ont pourtant été étudiées dans l'ultra-violet depuis qu'on a reconnu l'importance de la dispersion rotatoire. L'étude dans l'ultra-violet est en effet fondamentale à ce point de vue : non seulement la dispersion y est plus marquée que dans le spectre visible, mais encore la dispersion d'une substance dans le spectre visible est généralement sous la dépen-

dance étroite de ses propriétés optiques, et en particulier de son absorption et de sa dispersion rotatoire, dans l'ultra-violet (cf. § 143).

Dans le début de l'ultra-violet, on peut employer la lumière solaire; mais le spectre solaire ne s'étend guère au delà de 3000 Å, les radiations de longueur d'onde plus courte étant absorbées par l'atmosphère terrestre. L'arc entre charbons fournit un spectre continu s'étendant jusque vers 2.500 Å; c'est à peu près cette limite que permet d'atteindre, beaucoup plus commodément, l'emploi des raies fournies par l'*arc au mercure à enveloppe de quartz*; c'est ainsi que Darmois [**213**] a fait des mesures pour les raies dont les longueurs d'onde en angströms sont 3665, 3341, 3130, 2805, 2654, 2536 et 2482. Nutting [**214**] a obtenu un plus grand nombre de raies en prenant comme source l'étincelle de décharge d'un condensateur entre deux électrodes d'alliage zinc-aluminium : ses mesures vont jusqu'à environ 2500 Å. En employant une étincelle condensée suffisamment puissante entre électrodes d'aluminium, Duclaux et Jeantet [**215**] ont pu obtenir un spectre continu permettant les mesures *jusqu'à la longueur d'onde* 1854 *angströms.*

Les *prismes polariseurs* ordinaires ne peuvent convenir que dans le début de l'ultra-violet : le baume du Canada, employé à leur collage, absorbe énergiquement les rayons de courte longueur d'onde; l'absorption commence, suivant les échantillons, entre 3400 et 2800 angströms. On peut employer des prismes de Foucault (§ 24) ou des prismes de Glan (§ 30) où les deux parties sont séparées par une simple couche d'air; leur principal inconvénient est la petitesse du champ, qui, jointe à la dispersion du spath, oblige à incliner le prisme sur la direction du faisceau pour que les rayons de courte longueur d'onde puissent passer. *Il est préférable de coller les deux parties du prisme avec de la glycérine* : quoique ce liquide présente une bande d'absorption vers 2750 Å, l'épaisseur de la couche employée est assez faible pour que l'absorption ne soit pas gênante jusqu'à 2300 Å. Les polariseurs de spath permettent d'ailleurs à peine d'atteindre cette dernière longueur d'onde, à cause de l'absorption du spath : d'après les nombres de Pflüger [**216**], une épaisseur de 4 cm de spath, comme celle que constituent facilement les deux prismes polariseur et analyseur, ne laisse passer que 20 % des radiations de longueur d'onde 2400 Å et 0,9 % de celles de longueur d'onde 2310 angströms. Les radiations plus courtes ne peuvent être polarisées que par l'emploi de prismes de quartz à double image [**217**], ou par réflexion sous l'incidence brewstérienne sur une lame de quartz ou de verre [**215**].

Les appareils ne doivent comprendre aucune pièce de verre : les verres habituels absorbent l'ultra-violet dès son début, et les plus transparents, pris sous une épaisseur de quelques millimètres, ne laissent passer, parmi les raies du mercure, que la raie 3665. Toutes les lentilles doivent être en

quartz, ainsi que les prismes de l'appareil dispersif : le quartz est transparent jusqu'à environ 1850 Å. Les lentilles simples de quartz ont l'inconvénient de n'être pas achromatiques; lorsqu'on emploie un monochromateur, il faut réaliser la mise au point pour chaque longueur d'onde par déplacement des objectifs; lorsqu'on photographie un spectre, il faut incliner fortement la plaque sur la direction des rayons lumineux. Aussi emploie-t-on autant que possible des lentilles de quartz achromatisées par des lentilles de spath, ou mieux par des lentilles de fluorine, substance qui est transparente jusqu'aux environs de 1000 Å.

Le tube polarimétrique doit également être fermé par des lames de quartz : on emploie deux lames perpendiculaires à l'axe, l'une droite et l'autre gauche, d'épaisseurs égales, de façon que leurs rotations se compensent et qu'on n'ait pas à en tenir compte. Bruhat et Pauthenier [**218**] ont montré que la principale difficulté des mesures polarimétriques de précision était d'avoir des lames de fermeture parfaites. Pour le début du spectre ultra-violet, on peut les remplacer par des couvre-objets minces en verre (1/20 de millimètre) : sous cette faible épaisseur, le verre laisse passer le spectre de l'arc au mercure jusqu'à la radiation 2654 Å.

85. Méthodes de mesure dans l'ultra-violet. — Les rayons ultra-violets peuvent être observés à l'aide d'un oculaire fluorescent [**211**] : mais ils ne sont ainsi visibles que si leur intensité est assez forte, et *toutes les mesures modernes sont faites par des méthodes photographiques*. La sensibilité des plaques photographiques ordinaires est très satisfaisante jusque vers 2500 Å; pour les radiations de plus courte longueur d'onde, on augmente facilement leur sensibilité en les recouvrant d'huile fluorescente [**219**].

Les mesures peuvent être faites par la méthode du spectre cannelé (§ 69), à condition d'employer une source donnant un spectre continu : c'est ainsi que Soret et Sarasin [**211**], puis Duclaux et Jeantet [**215**] ont opéré, pour la mesure du pouvoir rotatoire du quartz. La position des cannelures ne peut guère être repérée qu'à 1/50 près de leur intervalle, ce qui entraîne une erreur de 4° sur la rotation : mais, sur les rotations de plusieurs milliers de degrés observées, l'erreur relative est inférieure à 1/1000. Pour des rotations plus faibles, Guye et Nutting ont employé la méthode de pointé de franges que nous avons décrite au paragraphe 70 : le spectrographe est placé à la suite du polarimètre, la fente, de 3/10 de millimètre de largeur, se trouvant toutefois entre les polariseurs; le double coin de quartz est disposé contre la fente, qui est perpendiculaire à ses arêtes. Chacune des images monochromatiques de la fente est ainsi traversée par des franges noires transversales, dont on mesure sur la plaque photographique la distance à un fil repère placé sur la fente. La précision des pointés semble être de l'ordre de 1/400 de frange, soit 1/2 degré pour les rotations.

On obtient plus de précision par l'emploi des *méthodes de pénombre* : Darmois [**213**] et Lowry [**161**, **213**[bis]] emploient un montage analogue à celui que représente la figure 136, et photographient ainsi un double spectre de l'arc au mercure; on fait sur la même plaque une série de photographies correspondant à des azimuts différents de l'analyseur, et l'on cherche, pour chaque raie, quelle est celle pour laquelle les deux moitiés de cette raie ont même aspect. La précision obtenue est de l'ordre de 10 minutes; mais les mesures sont beaucoup plus pénibles que par les méthodes précédentes, où il n'y avait qu'un seul cliché à faire. Un procédé analogue a été employé par Bruhat [**220**] pour faire des mesures de précision dans la partie violette du spectre visible; l'appareil comportait un monochromateur muni d'un polarimètre, et l'on photographiait les plages, qui présentaient l'aspect habituel des mesures visuelles, pour différents azimuts de l'analyseur, jusqu'à obtenir l'égalité d'aspect. L'azimut correspondant pouvait être déterminé à 1/2 minute près; les tâtonnements sont naturellement assez longs. La méthode n'est pourtant pas sensiblement plus longue que celle de Darmois : bien que dans celle-ci on photographie toutes les raies à la fois, le temps de pose employé ne convient généralement qu'à une raie, et ne donne pas de contrastes suffisants pour les autres.

Ces méthodes ne paraissent plus devoir être employées, car il n'est plus nécessaire de pousser les tâtonnements jusqu'à avoir exactement l'azimut d'extinction; on connaît maintenant les lois du noircissement des plaques photographiques, et l'on dispose de microphotomètres de différents types permettant de mesurer le noircissement δ et d'en déduire l'éclairement E. *On place la substance active entre deux prismes polariseurs, on fait varier l'azimut* α *de l'analyseur et l'on construit la courbe* $E = f(\alpha)$ *des éclairements; cette courbe, ou plus simplement la courbe* $\delta = \varphi(\alpha)$, *présente un axe de symétrie, correspondant à l'azimut d'extinction.*

L'appareil de Cotton et Descamps [**221**] est représenté, dans son principe, par la figure 152; le spectrographe, dont la fente f est remplacée par un petit trou, y a une déviation de 90°, et l'ensemble de l'analyseur (cf. § 31) et du spectrographe, comprenant l'ouverture f, la lentille c, les prismes $p_1 p_2$ et l'objectif o tourne lentement, avec une vitesse uniforme, autour de l'axe X'X du polarimètre. Le film photographique est disposé suivant un cylindre d'axe X'X, chacune des raies de l'arc au mercure qui sert de source y impressionne successivement les différents points d'une circonférence de section droite, l'impression étant minimum pour l'azimut d'extinction. On déroule ensuite le film, et on l'étudie avec un microphotomètre enregistreur, qui trace automatiquement la courbe $\delta = \varphi(\alpha)$ dont il faut déterminer l'axe de symétrie. *Un seul cliché permet ainsi de mesurer, à 1 ou 2 minutes près, les rotations pour toutes les raies de l'arc au mercure* : c'est le dispositif le plus commode, à l'heure actuelle, pour déterminer

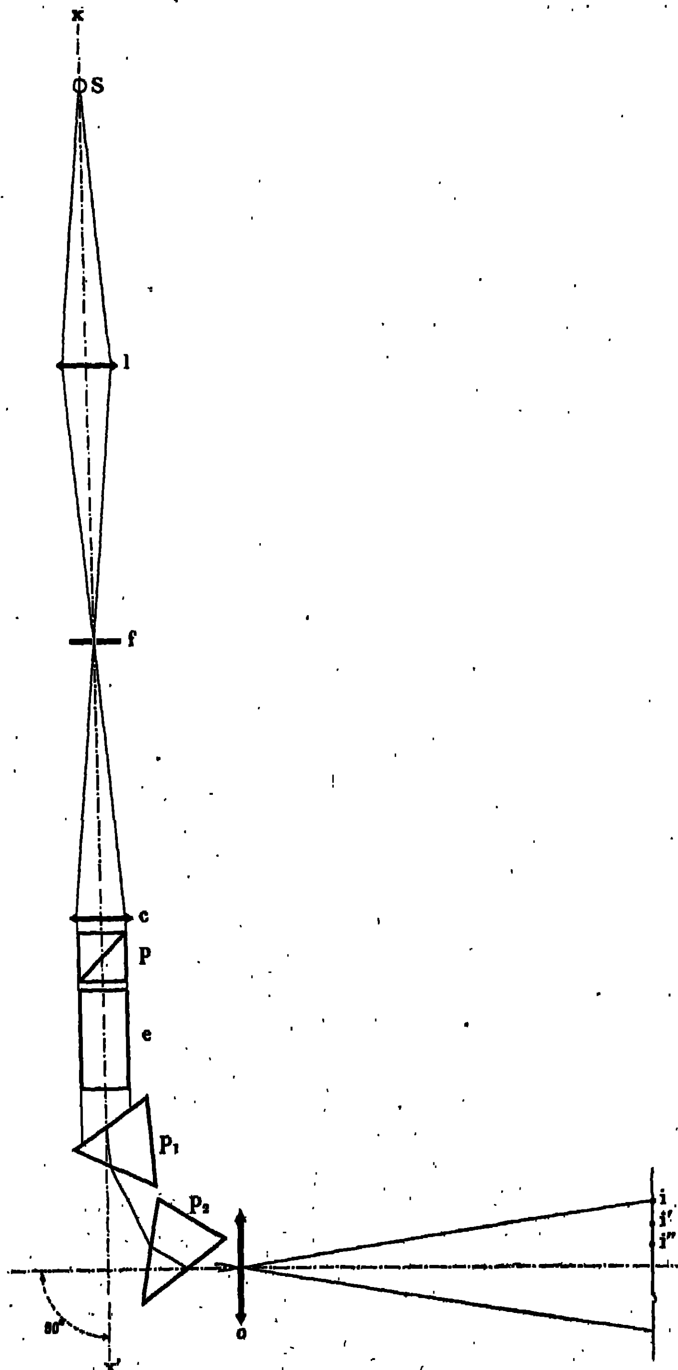


Fig. 152.

la dispersion rotatoire d'un corps dans l'ultra-violet; sa précision n'est guère limitée que par la qualité de l'appareil au point de vue de l'élimination de la lumière parasite.

Pour des mesures de précision, il est préférable (cf. § 71) de purifier la lumière avant son admission dans le polarimètre. Un grand nombre de monochromateurs pour l'ultra-violet ont déjà été décrits, en particulier par Leiss [**222**], Schoof [**223**] et Beatty [**224**]. Bruhat et Pauthenier [**218**] emploient un monochromateur double et forment sur la plaque photographique une image du diaphragme d'entrée T_3 du polarimètre (fig. 153);

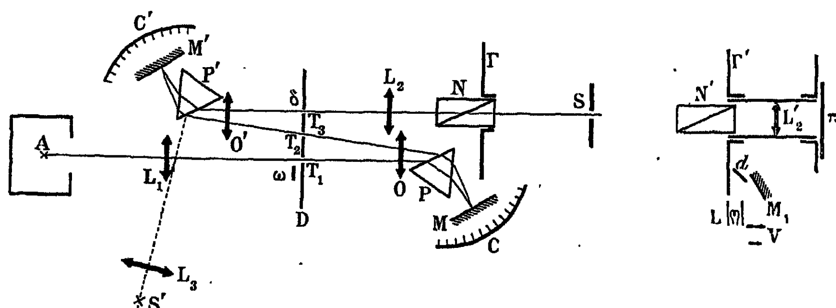


Fig. 153.

reprenant une idée ancienne de Gaillard [**225**], ils emploient un dispositif automatique qui réalise une série de poses de durées égales, en faisant entre chaque pose avancer automatiquement la plaque photographique π et tourner le nicol analyseur N'. Ils inscrivent ainsi sur la même plaque 16 taches dont l'étude au microphotomètre permet de tracer par points la courbe $\delta = \varphi(\alpha)$. On trouvera dans leur mémoire une discussion détaillée des méthodes de polarimétrie photographique : en employant des poses de 1 minute avec un arc au mercure en quartz, avec des azimuts séparés par des intervalles de 10', *ils peuvent, pour les principales raies de l'arc au mercure, déterminer l'azimut d'extinction à 1/4 de minute près, sans d'ailleurs avoir atteint la limite de précision de la méthode.*

Il est probable que les méthodes photographiques, d'un emploi toujours long et pénible, seront dans l'avenir remplacées par des méthodes photoélectriques; les quelques essais déjà effectués à ce sujet [**225**[1] à **225**[5]] montrent que les cellules photo-électriques peuvent permettre, en lumière blanche, de repérer l'orientation d'une vibration rectiligne avec une précision comparable à celle des mesures visuelles. Mais le flux lumineux dont on peut disposer en lumière monochromatique, dans un montage polarimétrique correct, est beaucoup plus faible que celui dont on dispose en lumière blanche, et le flux nécessaire à la production d'un courant photoélectrique mesurable est tellement supérieur à celui qui est nécessaire pour impressionner une plaque photographique que les essais que nous venons

de citer n'ont encore été suivis d'aucune application à des mesures véritables.

86. Appareils utilisables dans l'infra-rouge. — Les premières expériences sur la polarisation des rayons infra-rouges ont été réalisées par de la Provostaye et Desains [**226**], et les premières mesures quantitatives sur la rotation du quartz ont été effectuées par Desains [**227**]. Les mesures sur le quartz ont été reprises fréquemment, en particulier par Hussel [**228**], Carvallo [**229**], Moreau [**230**], Dongier [**231**] et Ingersoll [**232**] : mais ce dernier auteur est le seul qui les ait étendues à quelques substances actives autres que le quartz. Les mesures de rotation naturelle n'ont d'ailleurs jamais été réalisées que pour des longueurs d'onde inférieures à 2 μ; la rotation magnétique, plus commode à mesurer par les procédés généralement employés (cf. § 212), a au contraire été étudiée dans certains cas jusqu'à 10 μ [**233** et **234**], ainsi que le phénomène connexe de Kerr [**233**]; c'est également jusqu'à des longueurs d'onde de l'ordre de 13 μ qu'on a étudié la polarisation par réflexion métallique [**235** et **236**].

Les premières expériences ont été faites à l'aide des rayons infra-rouges du spectre solaire : mais c'est une source peu commode, à cause des nombreuses bandes d'absorption dues à l'atmosphère terrestre qui existent dans cette région du spectre. On a également employé la lumière de l'arc électrique; mais les méthodes de mesure employées sont telles qu'on attache généralement plus d'importance à la constance de l'émission qu'à son intensité : aussi la plupart des chercheurs ont-ils pris comme source de rayons infra-rouges le filament de la lampe Nernst, en ayant soin de la protéger des courants d'air par une enceinte métallique ou une enceinte en briques réfractaires. La lampe Nernst doit d'ailleurs aujourd'hui être abandonnée : *on obtient une source à la fois plus intense et plus constante en employant une lampe à filament de tungstène*, alimentée par une batterie d'accumulateurs [**232**].

Dans le début de l'infra-rouge, on peut prendre comme polariseurs des *prismes de spath*; on a généralement employé des prismes à double image, moins longs que les prismes de Nicol, et par conséquent moins absorbants. L'absorption du rayon extraordinaire ne devient, en effet, notable que pour les longueurs d'onde supérieures à 2μ,5; mais il faut noter que l'absorption du rayon ordinaire devient sensible à partir de 2μ, de sorte qu'on est limité à cette dernière longueur d'onde dans l'emploi des méthodes qui utilisent la comparaison des deux images. Pour les longueurs d'onde plus grandes, il faut avoir recours à la *polarisation par réflexion* : les miroirs qui conviennent le mieux sont des miroirs de sélénium amorphe, obtenus en fondant du sélénium sur une lame de verre dont on le détache ensuite. A cause de la valeur élevée de son indice ($n = 2{,}56$), ce corps possède en effet un pouvoir

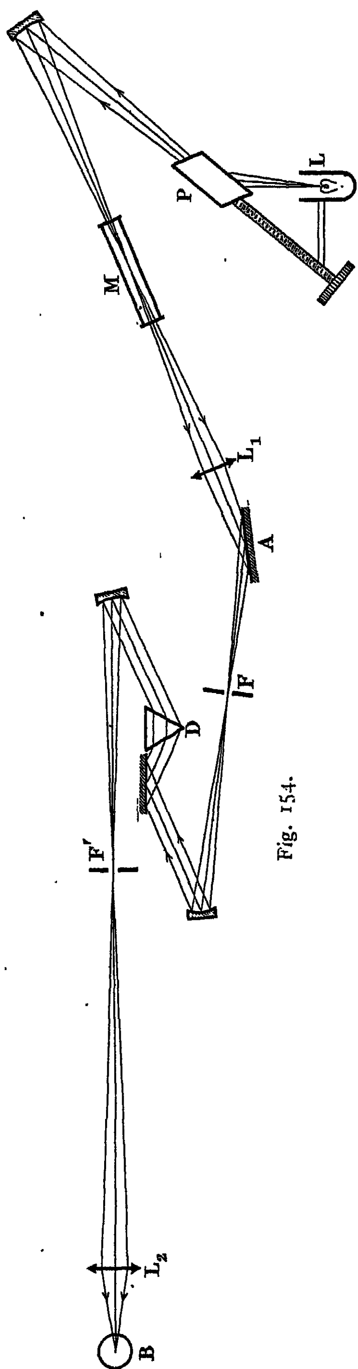


Fig. 154.

réflecteur assez grand, de l'ordre de 20 % dans toute la région spectrale qui s'étend de 1 à 13 μ; comme il est transparent pour l'infra-rouge, il peut fournir une vibration réfléchie totalement polarisée [**235**].

Les différents flints présentent une absorption inférieure à celle du spath : *il n'y a donc aucun inconvénient, dans les mesures où l'on emploie des polariseurs de spath, à utiliser des lentilles, des glaces de fermeture et des prismes de flint.* Pour les longueurs d'onde supérieures à 2 μ,5 le flint devient absorbant : on remplace généralement les différentes lentilles par des *miroirs concaves d'argent*, ou plutôt de verre argenté, et l'on emploie un *prisme de sel gemme*, substance qui est transparente jusqu'à 13 μ. Les mesures ont généralement été faites en employant un monochromateur à déviation constante, obtenu en associant au prisme un miroir argenté parallèle à sa base, placé, soit entre la source et le polariseur, soit entre l'analyseur et le bolomètre. C'est cette dernière disposition qui est employée dans le montage de Meyer [**234**], dont la figure 154 reproduit le schéma : la lentille L_1, qui concentre sur la fente d'entrée F du monochromateur le faisceau qui a traversé la substance à étudier M, et la lentille L_2, qui forme l'image de la fente de sortie F' sur le bolomètre B, sont en sel gemme, ainsi que le prisme D; le miroir analyseur A est fixe; le miroir polariseur P peut tourner autour de l'axe du faisceau qu'il réfléchit, et la lampe L, portée par le même support, tourne avec lui, de sorte que la marche des rayons réfléchis ne dépend pas de son azimut.

87. Méthodes de mesure dans l'infra-rouge. — Les radiations infra-rouges jusqu'aux longueurs d'onde de l'ordre de 1,5 μ peuvent être étudiées à l'aide de plaques photographiques spéciales; mais la véritable méthode d'étude de ces radiations consiste en la *mesure de l'énergie calorifique* qu'elles transportent : cette mesure peut être faite à l'aide du radiomètre de Nichols,

du radiomicromètre de Boys, de la pile thermoélectrique ou du bolomètre de Langley. Ces deux derniers appareils ont l'avantage de permettre des mesures différentielles, soit qu'on reçoive les deux faisceaux à comparer sur deux piles identiques montées en opposition, soit qu'on les reçoive sur deux fils bolométriques formant deux branches adjacentes d'un pont de Wheatstone. Dans l'un et l'autre cas, la sensibilité dépend du galvanomètre employé, et peut être très grande si l'on emploie un galvanomètre Thomson aux oscillations duquel on donne une période de 20 secondes ou même plus; il est facile, par l'emploi d'un shunt, de la réduire dans un rapport connu au cours des mesures préliminaires.

La méthode de mesure généralement employée est la méthode de Desains : les plans de section principale du polariseur et de l'analyseur faisant entre eux un angle α, on observe la déviation du galvanomètre, qui mesure le flux $\Phi = \Phi_0 \cos^2\alpha$ transmis par l'analyseur; puis on produit la rotation δ à mesurer; le flux devient $\Phi' = \Phi_0 \cos^2(\alpha-\delta)$, et l'on a :

$$\Phi' - \Phi = \Phi_0 [\cos^2(\alpha - \delta) - \cos^2\alpha] = \Phi_0 \sin(2\alpha - \delta) \sin \delta.$$

Pour de petites rotations, la déviation du galvanomètre est maximum si l'on a choisi $\alpha = 45^\circ$; on a alors :

$$\frac{\Phi' - \Phi}{\Phi} = \frac{\Phi_0 \sin(\pi/2 - \delta) \sin \delta}{\Phi_0 \cos^2\pi/4} = \sin 2\delta.$$

On mesure d'abord le flux Φ, en shuntant au besoin le galvanomètre, puis on supprime le shunt, en ayant soin de maintenir le spot au voisinage du zéro par une compensation convenable : il suffit, si l'on emploie un bolomètre, d'agir sur les résistances du pont [233]. On arrive ainsi à mesurer $\Phi'-\Phi$ et Φ par des déviations du même ordre de grandeur, et à avoir la même précision sur les deux mesures; il n'est pas difficile de réaliser une sensibilité suffisante pour mettre en évidence des variations $\Phi' - \Phi$ de l'ordre de $\Phi/1000$, correspondant à des rotations δ de l'ordre de 2 minutes.

Mais la méthode suppose que *le flux Φ_0 émis par la lampe reste constant pendant toute la durée de la mesure.* Ingersoll s'affranchit de cette difficulté en employant comme analyseur un prisme à double image, les deux directions de vibrations correspondantes faisant des angles de 45° avec la vibration fournie par le polariseur [237]. Après introduction de la rotation δ, ces deux angles deviennent $\pi/4 - \delta$ et $\pi/4 + \delta$, et les flux correspondant aux deux images, qui avaient primitivement la valeur commune Φ, prennent des valeurs différentes Φ' et Φ'' telles qu'on ait :

$$\frac{\Phi' - \Phi''}{\Phi} = 2 \sin 2\delta.$$

On dispose l'analyseur de façon que les deux images polarisées à angle droit se forment l'une au-dessus de l'autre, et on les reçoit sur deux fils bolométriques disposés dans deux branches contiguës d'un même pont de Wheatstone : *la déviation du galvanomètre mesure directement la différence $\Phi' - \Phi''$, les deux valeurs Φ' et Φ'' correspondant aux rayonnements émis par la source à un même instant*; pour mesurer Φ, il suffit de shunter le galvanomètre et de cacher l'une des images. *Ingersoll pouvait, avec ce dispositif, mettre en évidence des rotations δ de 3 ou 4 secondes*, correspondant à des valeurs du rapport $(\Phi' - \Phi'')/\Phi$ de l'ordre de 1/15000. Une méthode analogue a été employée par Meyer [**234**] pour les longueurs d'onde plus grandes, l'analyseur étant constitué par deux miroirs de sélénium disposés de façon que chacun d'eux reçoive la moitié du faisceau et que les plans d'incidence y soient rectangulaires.

La mesure du flux Φ doit être faite avant l'introduction de la rotation δ. Dans l'étude des rotations magnétiques, cette introduction, qui s'effectue en établissant le champ magnétique, ne change pas le flux Φ_0 reçu par l'analyseur. Il n'en est pas de même dans le cas des rotations naturelles, l'introduction de la substance active sur le faisceau produisant généralement un affaiblissement par absorption : pour tourner cette difficulté, Ingersoll [**232**] détermine directement le coefficient de proportionnalité de $\Phi' - \Phi''$ à $\sin 2\delta$ en mesurant la déviation qui correspond à une rotation donnée (3°) du polariseur.

On remarquera que les méthodes que nous venons de décrire sont en réalité des méthodes de pénombre, avec un angle de pénombre $2\varphi = 90°$. Dans l'observation visuelle, le fait que la sensibilité relative de l'œil ne dépend pas de l'éclairement conduit à employer des angles de pénombre aussi petits que possible; ici, au contraire, *le fait que la valeur absolue des différences de flux perceptibles ne dépend pas de l'intensité conduit à employer un angle de pénombre aussi grand que possible*. De plus, *la possibilité de mesurer par la déviation du galvanomètre la différence des flux reçus par les deux plages rend inutile la réalisation de leur égalité* (1).

(1) Ces deux remarques sont applicables aux méthodes de mesure qui utilisent des cellules photo-électriques (§ 85).

CHAPITRE VI

MESURES DE DICHROÏSME CIRCULAIRE

I. *DÉFINITIONS ET PROPRIÉTÉS FONDAMENTALES*

88. Définition des vibrations elliptiques. — Nous avons vu au paragraphe 17 que la variable lumineuse qui correspond à une radiation monochromatique doit être considérée comme un vecteur OM, situé dans le plan d'onde, dont les projections O*m* et O*m'* sur deux axes rectangulaires O*x* et O*y* de ce plan (fig. 155) varient suivant les lois sinusoïdales :

$$x = a \cos (\omega t - \varphi), \qquad y = b \cos (\omega t - \psi).$$

Si ces deux composantes ont même phase ($\varphi = \psi$), le rapport y/x est constant et égal à b/a : le vecteur O M a une direction constante, la vibration résultante est une vibration rectiligne.

Si au contraire la différence de phase $\varphi - \psi$ n'est pas nulle, la vibration n'est plus polarisée rectilignement. L'élimination de t entre les expressions de x et de y donne l'équation du lieu du point M, et nous avons dit au paragraphe 17 que ce lieu est une ellipse. Nous considérerons seulement le cas où la différence de phase $\varphi - \psi$ est égale à $\pi/2$, c'est-à-dire où la composante y est *en avance* d'un quart de période sur la composante x; en choisissant l'origine des temps de façon à avoir $\psi = 0$, on peut alors écrire :

$$x = a \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) = a \sin \omega t, \qquad y = b \cos \omega t,$$

et, de la relation $\cos^2\omega t + \sin^2\omega t = 1$, on déduit immédiatement l'équation du lieu du point M :

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1.$$

C'est l'équation d'une ellipse rapportée à ses axes : *la composition de deux vibrations rectangulaires en quadrature fournit une vibration elliptique, dont les axes sont orientés suivant les vibrations composantes et ont pour demi-longueurs les amplitudes* O A *et* O B *de ces vibrations*. On démontre (cf. § 91) que le flux lumineux transporté est proportionnel à la quantité $A^2 = a^2 + b^2$.

Les équations qui donnent x et y montrent immédiatement que, pour

$t = 0$, le point M se trouve en B, et que, lorsque t croît à partir de cette valeur, x prend des valeurs positives : l'ellipse est parcourue dans le sens indiqué par la flèche de la figure 155. Cette figure est supposée dessinée

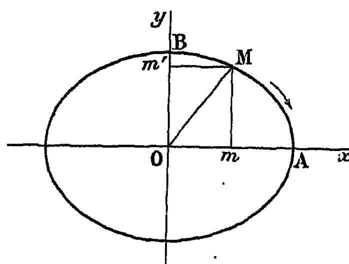


Fig. 155.

dans le plan d'onde normal au rayon lumineux, telle que la voit l'observateur qui reçoit ce rayon : le vecteur O M tourne, pour cet observateur, de gauche à droite, et la vibration elliptique considérée est dite une *vibration elliptique droite*. Un raisonnement analogue montre que si la composante y est *en retard* d'un quart de période sur la composante x, c'est-à-dire si leurs équations sont :

$$x = a \sin \omega t, \qquad y = - b \cos \omega t,$$

l'ellipse résultante est représentée par la même équation que précédemment, mais que le sens de parcours est inversé : on a alors une *vibration elliptique gauche* (fig. 156).

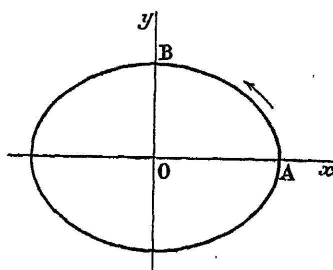


Fig. 156.

Inversement, *une vibration elliptique, définie par l'ellipse lieu du point M et par son sens de parcours, peut toujours être considérée comme résultant de la composition de deux vibrations rectangulaires, en quadrature, dirigées suivant ses axes, et ayant pour amplitude la longueur des demi-axes*; le sens de leur différence de phase ($\pi/2$ ou $-\pi/2$) dépend du sens de parcours.

Nous définirons toujours la forme de l'ellipse lieu du point M en nous donnant l'orientation Ox de son grand axe dans le plan d'onde, et le rapport

b/a du petit axe au grand axe; nous caractériserons ce rapport par un angle φ, dont la valeur absolue, inférieure à 45°, est définie par la relation :

$$|\text{tg}\ \varphi| = \frac{b}{a}.$$

Nous conviendrons de considérer cet angle comme positif pour les ellipses droites ($\text{tg}\ \varphi = + b/a$), et comme négatif pour les ellipses gauches ($\text{tg}\ \varphi = - b/a$). L'angle φ s'appelle l'**ellipticité** de la vibration; il résulte du choix d'axes et des conventions de signes faites que les équations des deux composantes de la vibration elliptique peuvent toujours être mises sous la forme :

$$x = \text{A} \cos \varphi \sin \omega t, \qquad y = \text{A} \sin \varphi \cos \omega t.$$

Lorsque le petit axe b est nul, la vibration est rectiligne : l'ellipticité est nulle. Lorsqu'au contraire le petit axe b est égal au grand axe a, la vibration est *circulaire* : son ellipticité est + 45° pour une vibration circulaire droite, — 45° pour une vibration circulaire gauche.

89. Action d'un prisme analyseur sur une vibration elliptique. — Recevons une vibration elliptique E (fig. 157) sur un prisme analyseur qui ne laisse passer que la vibration orientée suivant O X. La variable lumineuse transmise est représentée, à l'instant t, par la projection O m sur O X du vecteur lumineux O M, l'autre composante O m' étant arrêtée : lorsque M décrit l'ellipse, le point m oscille entre les points C et C′, pieds des tangentes C T et C′ T′ à l'ellipse perpendiculaires à O X. *L'amplitude de la vibration transmise par l'analyseur est représentée par la longueur* O C.

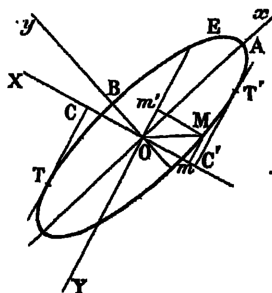


Fig. 157.

Faisons tourner l'analyseur O X, la vibration elliptique incidente restant toujours la même : la longueur O C est minimum et égale à b lorsque O X est dirigé suivant le petit axe O B; elle est maximum et égale à a lorsque O X est dirigé suivant le grand axe O A. *Le flux lumineux transmis par l'analyseur varie suivant le même mode que si la vibration incidente était*

rectiligne, et dirigée suivant le grand axe de l'ellipse, mais le minimum, obtenu lorsque l'analyseur pointe la direction du grand axe, n'est pas nul.

Pour calculer l'amplitude transmise O C, nous formerons la valeur de la projection O m = X, en la considérant comme la somme des projections Oq et qm des deux composantes Op = x et p M = y (fig. 158). En désignant par α l'angle de O X et du petit axe Oy, on obtient :

$$X = x \cos\left(\frac{\pi}{2} + \alpha\right) + y \cos \alpha = - x \sin \alpha + y \cos \alpha.$$

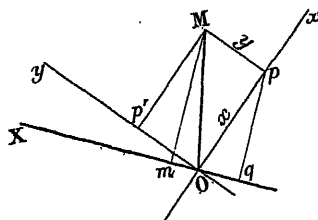


Fig. 158.

En prenant pour x et y les expressions indiquées à la fin du paragraphe 88, on obtient :

$$X = A\,(- \cos \varphi \sin \alpha \sin \omega t + \sin \varphi \cos \alpha \cos \omega t).$$

On montre facilement, en identifiant cette expression à une expression de la forme $X = A_t \cos(\omega t - \psi)$, que l'amplitude transmise A_t est donnée par la relation :

$$A_t^2 = A^2 (\cos^2\varphi \sin^2 \alpha + \sin^2\varphi \cos^2\alpha).$$

L'éclairement perçu par un observateur recevant le faisceau est proportionnel au carré de l'amplitude : il peut donc être mis sous la forme :

$$E = E_0 (\cos^2 \varphi \sin^2 \alpha + \sin^2 \varphi \cos^2 \alpha) = E_0 (\cos^2\varphi - \sin^2\varphi)\sin^2\alpha + E_0 \sin^2 \varphi,$$

qui met en évidence le minimum, $E_m = E_0 \sin^2\varphi$, obtenu pour $\alpha = 0$.

90. Lame quart d'onde : définition et construction. — Nous avons dit, au paragraphe 18, que la traversée d'une lame plane cristalline quelconque introduit une différence de marche δ entre les deux composantes rectilignes de l'onde lumineuse parallèles à deux directions rectangulaires privilégiées de la lame cristalline. Ces deux directions s'appellent les *lignes neutres*, ou les *axes*, de la lame cristalline. Nous avons déjà utilisé cette propriété dans l'étude des lames demi-onde (§ 47), pour lesquelles la différence de marche est une demi-longueur d'onde, et correspond à une différence d'une demi-période dans les durées de trajet; nous allons considérer

maintenant des *lames quart d'onde*, pour lesquelles la différence de marche est d'un quart de longueur d'onde; la différence des durées de trajet est alors d'un quart de période et la différence de phase correspondante est égale à $\pi/2$.

L'épaisseur d'une lame quart d'onde est évidemment moitié de celle d'une lame demi-onde; une lame quart d'onde de quartz devrait avoir une épaisseur de 16 microns : il est presque impossible de tailler des lames aussi minces. Aussi emploie-t-on presque uniquement des lames quart d'onde en mica, qu'il est facile d'obtenir par clivage : Cotton **[238]** et Chaumont **[239, 239bis]** ont indiqué des procédés qui permettent facilement de les préparer et des les étalonner soi-même. Le mica est un cristal biaxe, et les directions privilégiées O X, O Y des deux vibrations rectilignes qu'il transmet sans déformation ne sont pas celles des axes du cristal : l'usage est pourtant de les appeler les axes de la lame quart d'onde; l'*axe lent*, que nous désignerons généralement par O X, est celui qui est parallèle à la direction des vibrations qui sont retardées par la traversée de la lame.

Les lames de mica sont généralement employées nues : les faisceaux réfléchis sur leurs faces peuvent alors occasionner, dans les mesures que nous allons décrire, des erreurs qui ont été étudiées par Dongier **[240]** et par Chaumont **[239]**. Ces erreurs sont généralement négligeables dans les mesures de dichroïsme circulaire, où l'ellipticité est faible et où l'on prend presque toujours comme source une portion de spectre continu; mais, lorsqu'on veut mesurer, avec précision, une ellipticité un peu grande, et qu'on emploie à cet usage une radiation réellement monochromatique, il faut éliminer les faisceaux réfléchis en montant le quart d'onde suivant le procédé indiqué par Chaumont.

91. Lame quart d'onde : propriétés fondamentales. — Recevons sur une lame quart d'onde une vibration elliptique E dont les axes coïncident avec ceux de la lame, le grand axe Ox coïncidant, pour fixer les idées, avec l'axe lent (fig. 159), et soient

$$x = A \cos \varphi \sin \omega t, \qquad y = A \sin \varphi \cos \omega t$$

les équations de cette vibration. La traversée de la lame fait subir à la vibration y un retard de phase inférieur de $\pi/2$ à celui que subit la vibration x; les équations de la vibration émergente peuvent donc, par un changement convenable de l'origine des temps, être mises sous la forme :

$$x' = A \cos \varphi \sin \omega t, \quad y' = A \sin \varphi \cos \left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = -A \sin \varphi \sin \omega t.$$

Le rapport y'/x' est constant et égal à $-\operatorname{tg} \varphi$: *la vibration rétablie est une vibration rectiligne* O R, *et l'angle α' du grand axe de l'ellipse et de la*

vibration rétablie est égal en valeur absolue à l'ellipticité de la vibration elliptique. Il est donné par la construction géométrique du rectangle O A R B $|\text{tg}\ \alpha'| = b/a$), qu'indique la figure 159, et l'on a, en valeur algébrique :

$$\text{tg}\ \alpha' = -\ \text{tg}\ \varphi, \qquad \alpha' = -\ \varphi.$$

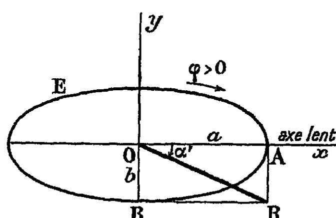


Fig. 159.

Le sens de la rotation qui amène le grand axe O A *sur la vibration* O R *est le sens de parcours de l'ellipse;* on démontrerait facilement que c'est au contraire le sens inverse si c'est l'axe rapide du quart d'onde qui coïncide avec le grand axe de l'ellipse.

C'est sur cette propriété de la lame quart d'onde que repose son emploi pour l'analyse d'une vibration elliptique, emploi dont le principe a été indiqué par de Senarmont [**241**] : la mesure de l'ellipticité φ se trouve en effet ramenée à la mesure de α', c'est-à-dire à la détermination de l'orientation d'une vibration rectiligne. Nous y reviendrons plus loin (§§ 95 et 97), après avoir terminé l'étude des propriétés essentielles de la lame quart d'onde.

Revenons d'abord sur les expressions de la vibration rétablie O R : ses deux composantes rectangulaires ont pour amplitudes A cos φ et A sin φ, l'amplitude O R est égale à A. On sait (§ 10) que le carré A^2 de cette amplitude mesure le flux lumineux transporté par la vibration rectiligne : comme la lame quart d'onde n'arrête aucune vibration, c'est aussi le flux lumineux transporté par la vibration elliptique. Ainsi est justifiée la règle que nous avons indiquée tout à l'heure (§ 88), que ce flux est proportionnel à la somme $a^2 + b^2 = A^2$.

Recevons maintenant sur une lame quart d'onde une vibration rectiligne O P, faisant avec l'axe lent O X un angle α (fig. 160); ses composantes sont :

$$X = A \cos \alpha \sin \omega t, \qquad Y = A \sin \alpha \sin \omega t.$$

Elles deviennent après traversée de la lame :

$$X' = A \cos \alpha \sin \omega t, \qquad Y' = A \sin \alpha \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = A \sin \alpha \cos \omega t.$$

Ce sont là les équations d'une vibration elliptique, d'axes O X et O Y, et d'ellipticité $\varphi' = \alpha$. *Une vibration rectiligne quelconque donne, après*

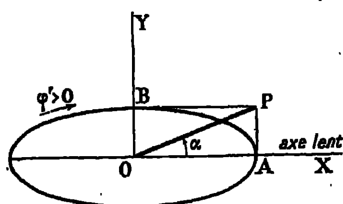


Fig. 160.

traversée d'une lame quart d'onde, une vibration elliptique dont les axes coïncident avec ceux de la lame.

92. Action d'une lame quart d'onde sur une vibration elliptique quelconque. — Nous venons de voir que si la lame quart d'onde reçoit une vibration d'ellipticité $\varphi = 0$ (vibration rectiligne) faisant avec son axe lent un angle α, elle restitue une vibration d'ellipticité $\varphi' = \alpha$, dont les axes font avec les siens un angle $\alpha' = \varphi = 0$, et que, si elle reçoit une vibration elliptique d'ellipticité φ, dont les axes font avec les siens un angle $\alpha = 0$, elle restitue une vibration rectiligne, d'ellipticité $\varphi' = \alpha = 0$, d'azimut d'axes $\alpha' = -\varphi$. Dans les deux cas, il y a correspondance entre l'ellipticité de la vibration incidente et l'azimut de la vibration transmise, entre l'azimut de la vibration incidente et l'ellipticité de la vibration transmise. Cette correspondance n'est d'ailleurs pas générale : si la vibration incidente est une vibration elliptique quelconque, définie par des angles α et φ non nuls, la vibration transmise est caractérisée par des angles α' et φ' qui dépendent tous deux à la fois de α et φ. Nous allons montrer toutefois que les relations $\varphi' = \alpha$ et $\alpha' = -\varphi$ restent approximativement valables lorsque les angles α et φ sont petits.

Considérons donc une vibration elliptique E très aplatie, dont le grand axe Ox fait un petit angle α avec l'axe lent O X (fig. 161). Ses équations, rapportées à ses axes, sont :

$$x = A \cos \varphi \sin \omega t, \qquad y = A \sin \varphi \cos \omega t.$$

Ce sont là les projections du vecteur lumineux O M sur les axes Ox, Oy; ses projections X, Y sur les axes O X, O Y s'obtiennent par les formules classiques du changement de coordonnées :

$$\begin{cases} X = x \cos \alpha - y \sin \alpha = A \cos \varphi \cos \alpha \sin \omega t - A \sin \varphi \sin \alpha \cos \omega t. \\ Y = x \sin \alpha + y \cos \alpha = A \cos \varphi \sin \alpha \sin \omega t + A \sin \varphi \cos \alpha \cos \omega t. \end{cases}$$

Les angles α et φ étant petits, le produit $\sin \varphi \sin \alpha$ est une quantité

très petite, du second ordre, qui peut être négligée; on peut donc écrire les équations de l'ellipse E sous la forme :

$$(E)\quad \begin{cases} X = A \cos \varphi \cos \alpha \sin \omega t, \\ Y = A \cos \varphi \sin \alpha \sin \omega t + A \sin \varphi \cos \alpha \cos \omega t. \end{cases}$$

Pour obtenir les équations de la vibration transmise E', il suffit de remplacer, dans l'expression de la vibration avancée Y, ωt par $\omega t + \pi/2$,

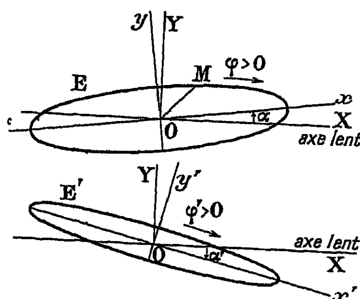


Fig. 161.

c'est-à-dire $\sin \omega t$ par $\cos \omega t$ et $\cos \omega t$ par $-\sin \omega t$. On obtient ainsi, en intervertissant l'ordre des termes de Y' :

$$(E')\quad \begin{cases} X' = A \cos \varphi \cos \alpha \sin \omega t, \\ Y' = - A \sin \varphi \cos \alpha \sin \omega t + A \cos \varphi \sin \alpha \cos \omega t. \end{cases}$$

Si l'on se donne l'ellipse E' par les angles α' et φ', on peut écrire ses équations comme on a écrit celles de l'ellipse E :

$$(E')\quad \begin{cases} X' = A \cos \varphi' \cos \alpha' \sin \omega t, \\ Y' = A \cos \varphi' \sin \alpha' \sin \omega t + A \sin \varphi' \cos \alpha' \cos \omega t. \end{cases}$$

On voit immédiatement que les deux systèmes d'équations obtenus pour (E') sont identiques à condition de prendre :

$$\varphi' = \alpha \qquad\qquad \alpha' = -\varphi.$$

Ainsi, pour des valeurs petites de α et φ, l'ellipticité de la vibration émergente est égale à l'angle dont il faut faire tourner l'axe lent du quart d'onde pour l'amener sur le grand axe de la vibration incidente, et le sens de parcours est inverse du sens de cet angle; l'angle dont il faut faire tourner l'axe lent du quart d'onde pour l'amener sur le grand axe de la vibration émergente est égal à l'ellipticité de la vibration incidente et son sens est le sens de parcours de cette vibration. On remarquera d'ailleurs que les règles relatives au sens seraient inversées si l'angle petit α était l'angle entre l'axe rapide du quart d'onde et le grand axe de l'ellipse.

II. *MESURES POLARIMÉTRIQUES SUR LES SUBSTANCES PRÉSENTANT LE DICHROÏSME CIRCULAIRE*

93. Position du problème. — Cotton a montré, en 1895, que certains fluides isotropes optiquement actifs, traversés par un faisceau de lumière présentant à l'entrée la polarisation rectiligne, fournissent une vibration elliptique [**242**]; ce phénomène est lié à une absorption sélective par le fluide isotrope, généralement notable, et il a reçu, pour des raisons que nous développerons plus tard, le nom de **dichroïsme circulaire** (cf. § 139). *La rotation produite par la substance est alors mesurée par l'angle α entre la vibration incidente et le grand axe de l'ellipse émergente; le dichroïsme est mesuré par l'angle φ qui caractérise l'ellipticité de cette ellipse.* L'un et l'autre de ces angles sont proportionnels à l'épaisseur de matière traversée.

L'étude polarimétrique d'une substance dichroïque comporte la mesure des deux angles α et φ, pour les diverses radiations du spectre (cf. § 140); l'étude de la dispersion est ici particulièrement importante, parce que le dichroïsme n'apparaît que pour les radiations absorbées, et que la dispersion rotatoire est anormale. Les mesures présentent d'ailleurs des difficultés spéciales du fait de l'absorption; lorsqu'on augmente l'épaisseur de matière traversée, de façon à augmenter la valeur absolue des angles à mesurer, on réduit, suivant une loi exponentielle, l'éclairement que présenteraient les plages polarimétriques si l'analyseur était enlevé; cette réduction entraîne (§ 40), pour une source donnée, une augmentation de l'erreur des pointés. Bruhat a montré [**243**] que l'*erreur relative est minimum quand la substance active absorbante laisse passer la fraction $\frac{1}{e^2} = \frac{1}{7{,}4}$ de la lumière qu'elle reçoit*, et que l'erreur de pointé est alors $e = 2{,}7$ fois plus forte que pour une substance transparente étudiée dans le même polarimètre avec la même source; elle ne peut donc guère descendre au-dessous de 1 minute (§ 40). D'autre part, avec une substance à absorption sélective, la réduction de lumière peut ne pas affecter la lumière parasite produite par des radiations non absorbées, ce qui exagère l'importance de cette lumière parasite : il est donc nécessaire de porter une attention particulière à l'élimination parfaite des radiations de longueurs d'onde différentes de celle de la lumière utilisée (§ 73).

La nécessité de se placer au voisinage de l'épaisseur optimum limite toujours à des valeurs très faibles les ellipticités que l'on a à mesurer; l'angle φ est très souvent inférieur à 1 degré, et ce n'est qu'exceptionnellement qu'on a observé des ellipticités de l'ordre de 5 degrés. Les rotations, sans jamais être considérables, peuvent être nettement plus grandes, s'il y a

des électrons actifs autres que ceux qui correspondent à la bande d'absorption étudiée (cf. chap IX, § 138).

94. Détermination de la rotation produite par une substance dichroïque. — Le tube contenant la substance est placé entre un prisme polariseur et un analyseur; on a d'abord pointé avec l'analyseur la vibration fournie par le polariseur, puis, après avoir placé la substance, on pointe l'orientation du grand axe de la vibration elliptique aplatie qu'elle fournit. Si l'analyseur est un simple prisme de Glazebrook, l'opération revient à chercher le minimum d'éclairement du champ d'observation; pour une rotation α à partir de cette position, l'éclairement prend la valeur (§ 89) :

$$E = E_0 (\cos^2\varphi - \sin^2\varphi) \sin^2\alpha + E_0 \sin^2\varphi.$$

L'angle φ étant petit, nous pouvons confondre $\cos^2\varphi - \sin^2\varphi$ avec 1, et $E_0 \sin^2\varphi$ avec la quantité $e = E_0 \operatorname{tg}^2\varphi$. L'expression de l'éclairement prend alors la forme :

$$E = e + E_0 \sin^2\alpha,$$

identique à celle que nous avons employée dans la discussion du paragraphe 35, l'angle ψ considéré alors étant maintenant l'ellipticité φ. Nous pouvons donc reprendre la conclusion énoncée alors : l'erreur de pointé atteint plusieurs dixièmes de l'angle φ, *elle est tout à fait inacceptable*, même pour des ellipticités qui ne seraient que d'une trentaine de minutes.

En fait, la détermination de l'orientation du grand axe de l'ellipse se fait toujours avec un analyseur à pénombre. Si les deux plages ont le même coefficient de transmission, il est évident que les amplitudes Oa_1 et Oa_2 des vibrations transmises (fig. 162), sont égales, ainsi que les éclairements

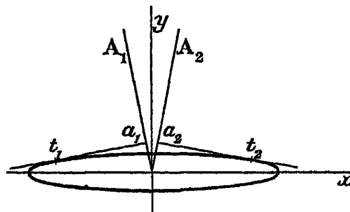


Fig. 162.

des plages, lorsque les deux vibrations OA_1, OA_2 que laissent passer les deux plages sont disposées symétriquement par rapport au petit axe de l'ellipse : autrement dit, l'*analyseur à pénombre pointe le grand axe Ox de l'ellipse comme il pointerait une vibration rectiligne*. La sensibilité est un peu réduite, du fait de l'impossibilité d'obtenir l'extinction complète des plages; ici encore, nous pouvons utiliser la discussion du paragraphe 40, ψ étant

maintenant l'ellipticité φ : *tant que l'ellipticité reste nettement inférieure au demi-angle de pénombre, la sensibilité n'est pratiquement pas diminuée.* Une ellipticité de l'ordre du degré n'empêche pas, avec un angle de pénombre de 5 à 6°, de faire les pointés à 1 minute près.

Ainsi, dans l'immense majorité des cas, où les ellipticités ne dépassent pas cette valeur, *les rotations d'une substance dichroïque peuvent être déterminées avec un polarimètre ordinaire.* Le fait que les plages sont en général au polariseur (§ 51) ne change rien au raisonnement, puisque la substance produit la même rotation et la même ellipticité sur les deux plages : elle fournit deux ellipses égales E_1 E_2 dont les grands axes font entre eux un angle égal à l'angle de pénombre (fig. 163), et les deux plages sont égale-

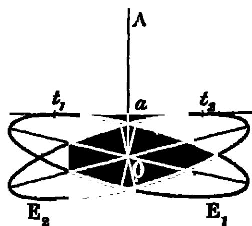


Fig. 163.

ment éclairées, par une vibration d'amplitude O*a*, lorsque la vibration O A que laisse passer l'analyseur est dirigée suivant la bissectrice de l'angle obtus des grands axes.

Il faut toutefois remarquer que le raisonnement précédent suppose que les deux plages ont le même coefficient de transmission; il n'en est pas ainsi avec le polariseur de Lippich (§ 43), qu'on emploie le plus souvent dans les mesures de dispersion rotatoire. Dans cet appareil, la position O A de l'analyseur qui donne l'égalité d'éclairement fait, avec la bissectrice O B des axes des ellipses (fig. 164), un petit angle, qui dépend de la

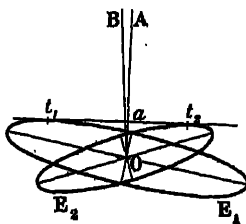


Fig. 164.

valeur de l'éclairement parasite *e*, c'est-à-dire de l'ellipticité φ. Tuckerman **[244]** a calculé l'erreur ainsi commise; elle est proportionnelle au carré de l'ellipticité et est inversement proportionnelle à l'angle de pénombre;

pour un angle de pénombre de 4° et une ellipticité de 1°, elle est d'environ 1/2 minute, donc négligeable.

95. Mesure des dichroïsmes dans le cas des rotations très faibles. — Si la rotation était nulle, la mesure du dichroïsme se réduirait à la mesure de l'ellipticité d'une vibration d'axes connus : on connaît pour cette mesure de nombreuses méthodes, dont les plus employées sont celles de Chauvin [**245**] et de Brace [**246**]. Nous ne décrirons ici que la première, qui n'est autre que la méthode du quart d'onde employée avec un analyseur à pénombre ordinaire.

Nous supposons que l'on dispose d'un prisme polariseur et d'un analyseur à pénombre, ainsi que d'une lame quart d'onde sur la monture de laquelle est marquée la direction de l'axe lent; l'analyseur est porté par un cercle divisé, le quart d'onde par une bonnette qui permet de le faire tourner dans son plan, sans d'ailleurs qu'il soit nécessaire qu'on puisse mesurer ses rotations. On commence par pointer avec l'analyseur A la vibration fournie par le polariseur P, puis on place devant l'analyseur le quart d'onde Q (fig. 165), en disposant son axe lent O X à peu près parallè-

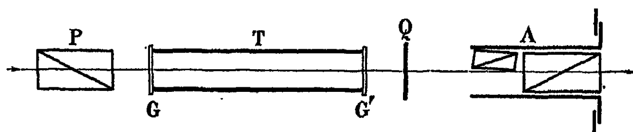


Fig. 165.

lement à la vibration O P fournie par le polariseur. Cette orientation n'est qu'approximative : le quart d'onde fournit par suite une vibration elliptique, dont le grand axe coïncide avec son axe lent O X (§ 90), et ne coïncide pas avec la vibration O P pointée par l'analyseur. Les deux plages paraissent donc inégalement éclairées : on les ramène à l'égalité d'éclairement en tournant le quart d'onde dans son plan. Lorsque ce résultat est atteint, c'est que le grand axe de l'ellipse fournie par le quart d'onde, c'est-à-dire son axe lent O X, est parallèle à la vibration O P fournie par le polariseur et pointée par l'analyseur.

Ce réglage une fois fait, on place, entre le polariseur et le quart d'onde, le tube polarimétrique T : celui-ci transforme la vibration rectiligne d'orientation O X issue du polariseur P en une vibration elliptique E, dont le grand axe fait avec O X un angle égal à la rotation α et dont l'ellipticité φ mesure le dichroïsme. La rotation α étant très faible par hypothèse, le quart d'onde transforme cette vibration en une autre vibration E' (§ 92), d'ellipticité très faible, dont le grand axe fait avec O X un angle $\alpha' = -\varphi$: les deux plages paraissent inégalement éclairées. Il suffit de tourner l'ana-

lyseur jusqu'à rétablir l'égalité d'éclairement pour pointer la direction du grand axe de E′ : cette *rotation, égale à α', qu'on lit sur le cercle gradué, donne directement la valeur absolue du dichroïsme* φ; nous avons d'ailleurs montré au paragraphe 92 que *son sens est précisément le sens de parcours de l'ellipse.* La mesure du dichroïsme se ramène à la mesure de l'orientation d'une vibration : *sa précision est la même que celle de la mesure des rotations,* elle peut être de l'ordre de la minute (§ 93).

Lorsqu'on construit soi-même un quart d'onde en mica, on peut être embarrassé pour déterminer celle des lignes neutres qui constitue l'axe lent; lorsqu'on utilise une lame fournie par un constructeur, on peut craindre qu'il n'y ait eu une erreur dans sa détermination [**247**]. Une confusion entre les deux lignes neutres provoque, pour une ellipticité φ de signe donné, un renversement du sens de l'angle α' : on évitera toute erreur en préparant un liquide de dichroïsme droit, et en cherchant quelle est la disposition du quart d'onde qui donne une rotation à droite. Il est commode d'employer, pour obtenir des ellipses droites avec la radiation $\lambda = 578$ mμ du mercure, le liquide de Cotton [**242**] : on mélange deux solutions concentrées et chaudes contenant, l'une 10 g de tartrate neutre de potassium, l'autre 0 g, 75 de bichromate de potassium et, après quelques heures, on porte un instant à l'ébullition; le liquide refroidi, étendu à 100 cm³, donne une solution qu'on observe sous une épaisseur de 1 cm.

96. Discussion des causes d'erreur. — Si la rotation α n'est pas nulle, la vibration E′ a une ellipticité égale à α : nous avons vu (§ 94) que cela n'empêche pas de pointer son grand axe avec une précision satisfaisante, si α ne dépasse pas le degré. D'autre part, la relation $\alpha' = -\varphi$ n'est qu'approximative si la rotation α n'est pas nulle : pour les petites valeurs de α et de φ que nous considérons ici, l'erreur correspondante, qui est du second ordre, est parfaitement négligeable.

L'ellipticité de la vibration E étudiée peut être modifiée de façon appréciable par la traversée des glaces G G′ qui ferment le tube polarimétrique, car ces glaces présentent presque toujours une certaine biréfringence due à leur trempe ou à leur compression dans la monture du tube (§ 66) : *il est absolument nécessaire de choisir des glaces aussi peu trempées que possible et d'éviter de les serrer trop fort.* Dans les mesures polarimétriques usuelles, l'ellipticité qu'elles produisent, si toutefois elle reste assez faible, diminue un peu la précision des pointés d'orientation, mais ne modifie pas la valeur des angles obtenus, puisque le pointé du grand axe d'une ellipse est identique à celui d'une vibration rectiligne; ici, au contraire, cette ellipticité s'ajoute à celle qui mesure le dichroïsme et fausse d'autant la mesure. Pour éviter cette erreur, il est bon d'employer des tubes polarimétriques à tubulure, de les monter et de les disposer vides dans l'appareil, après avoir

réglé le quart d'onde : si leur introduction modifie trop l'égalité d'éclairement des plages, on desserre les montures ou l'on remplace les glaces par d'autres, jusqu'à ce qu'il soit possible de rétablir l'égalité d'éclairement des plages par une rotation de l'analyseur n'excédant pas quelques minutes. C'est la position ainsi obtenue pour l'analyseur qu'on prend pour zéro des ellipticités, et le dichroïsme est mesuré par la rotation qu'il faut faire subir à l'analyseur lorsqu'on remplit le tube.

La lame quart d'onde Q n'est exactement quart d'onde que pour une longueur d'onde déterminée : dans le cas d'une lame de mica, le retard qu'elle produit est, en gros, inversement proportionnel à la longueur d'onde de la radiation employée. On peut obtenir un quart d'onde exact dans tout le spectre en employant le parallélipipède de Fresnel [**248**], où le retard est produit par réflexion totale dans un bloc de verre : mais la trempe irrégulière, inévitable dans un tel bloc, empêche toute mesure précise. Longchambon [**249**] a proposé de réaliser les lames quart d'onde avec des lames de *cérusite*, dont Sève [**250**] a montré l'achromatisme de la biréfringence; mais cette solution n'est pas encore entrée dans la pratique, de sorte qu'on est encore obligé de se servir de lames de mica, et qu'on est amené, lorsqu'on fait des mesures dans tout le spectre, à les employer pour des radiations pour lesquelles leur retard n'est pas exactement $\pi/2$, mais a une certaine valeur $\pi/2 + \varepsilon$.

Supposons d'abord que la vibration E ait mêmes axes que la lame quart d'onde, c'est-à-dire que l'angle α soit nul. L'inexactitude de la lame quart d'onde a pour effet que la vibration E', au lieu d'être rectiligne, est elliptique, ce qui réduit un peu la précision des pointés; on démontre que, pour de petites valeurs de φ, l'ellipticité de la vibration E' est $\varphi' = -\varphi \sin \varepsilon$: comme φ est toujours faible, φ' n'atteint une valeur gênante que pour de grandes valeurs de ε ; pour $\varphi = 4^o$, par exemple, on peut faire d'excellents pointés avec une lame quart d'onde fausse de 15 %, c'est-à-dire pour $\varepsilon = 90^o \times 0,15 = 13^o,5$ ($\sin \varepsilon = 0,24$, $|\varphi'| < 1^o$). De plus, le grand axe de l'ellipse E' fait avec l'axe du quart d'onde un angle α' légèrement différent de $-\varphi$: on démontre qu'il est égal à $-\varphi \cos \varepsilon$, de sorte que l'erreur relative commise sur φ en prenant $\varphi = -\alpha'$ est égale à $1 - \cos \varepsilon$; pour $\varepsilon = 13^o,5$, cette erreur relative est de $1/40$; les mesures de dichroïsme n'atteignent pas souvent cette précision, et en tous cas la correction est facile à faire si l'erreur ε du quart d'onde est connue.

La conclusion est que, *si la rotation est nulle, ou, ce qui revient au même, si elle est exactement compensée*, par le procédé que nous indiquerons dans le prochain paragraphe, une lame quart d'onde peut servir dans un intervalle spectral très étendu : une lame exactement quart d'onde pour la radiation du sodium $\lambda = 589$ mμ peut être utilisée depuis l'extrémité rouge du spectre jusque vers $\lambda = 520$ mμ, une lame quart d'onde pour

$\lambda = 470$ mμ peut servir de $\lambda = 520$ mμ jusqu'à l'extrémité violette du spectre. Ainsi, *tout l'ensemble du spectre peut être étudié avec seulement deux lames de mica quart d'onde.*

Les conditions sont beaucoup plus défavorables lorsque la rotation α n'est pas compensée : il s'introduit alors, entre les valeurs de α' et de $-\varphi$, une différence qu'on montre être égale, pour de petites valeurs de α, à $-\alpha \sin \varepsilon$. Si la rotation α est égale à 1°, il faut, pour que cette différence soit inférieure à 2 minutes, que $\sin \varepsilon$ soit inférieur à 1/30, c'est-à-dire que ε soit inférieur à 2°, que la lame quart d'onde soit exacte à 1/45 près. La lame quart d'onde n'est alors utilisable que dans une portion très étroite du spectre, la méthode est en fait impraticable. *La méthode du quart d'onde, telle que nous l'avons décrite, n'est donc utilisable qu'exceptionnellement, c'est-à-dire lorsque la rotation est très faible, à la mesure des dichroïsmes circulaires.*

97. Mesure des dichroïsmes dans le cas général. — Le problème de la détermination de la rotation et du dichroïsme produits par une substance donnée est un cas particulier du problème général de l'analyse d'une vibration elliptique, c'est-à-dire de la détermination simultanée de l'orientation de son grand axe et de son ellipticité. Différentes solutions en ont été données : nous citerons celle de Tool [**251**, **252**] et surtout l'analyseur elliptique de Chaumont [**253**] construit par la maison Jobin et Yvon. Un tel appareil comporte 4 plages et 2 cercles divisés, permettant de lire à la fois les valeurs de α et de φ. Ces appareils, théoriquement parfaits, sont d'un maniement assez délicat; leur emploi n'est pas nécessaire dans le cas du dichroïsme circulaire, et l'on obtiendra d'aussi bons résultats par une modification simple, indiquée par Bruhat [**248**], du montage étudié au paragraphe 95.

Nous avons vu que ce montage n'était pas utilisable à cause de l'erreur due à la rotation α que produit la substance dichroïque : il suffit de compenser cette rotation, en faisant tourner le polariseur P, monté sur une bonnette convenable, d'un angle $-\alpha$. La vibration elliptique E sortant du tube polarimétrique T a alors mêmes axes que le quart d'onde Q, et l'on est ramené au cas des rotations nulles, étudié précédemment. Le seul problème nouveau à résoudre est de s'assurer que la compensation est bien faite, c'est-à-dire que l'ellipse E a bien mêmes axes que le quart d'onde Q; d'après ce que nous avons vu au paragraphe 92, cela revient à s'assurer que la vibration E′ qui sort du quart d'onde Q est rectiligne; cette dernière condition est réalisée si, tombant sur un autre quart d'onde Q′, elle donne une vibration elliptique E″ ayant mêmes axes que Q′.

On dispose alors devant l'analyseur A (fig. 166) un quart d'onde auxiliaire Q′, monté sur un volet mobile autour d'un axe O fixé à la monture de l'analyseur : on peut ainsi l'enlever et le remettre en place de façon

que son axe lent O X′ reprenne toujours la même position par rapport à l'analyseur; on règle une fois pour toutes son orientation de façon que O X′ soit précisément la vibration pointée par l'analyseur. Le quart d'onde auxiliaire Q′ étant en place, et le quart d'onde Q ayant été réglé (§ 95),

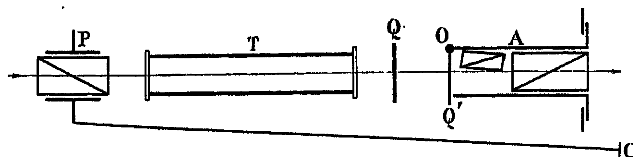


Fig. 166.

on met en place le tube polarimétrique, et on rétablit l'égalité d'éclairement en tournant, à l'aide de la tige de commande C, le polariseur P : la vibration E″ a alors O X′ pour grand axe, la vibration E′ est rectiligne, la vibration E a pour axe l'axe O X du quart d'onde de mesure Q. On enlève le quart d'onde auxiliaire Q′ et on pointe E′ en tournant l'analyseur : l'angle dont il faut le tourner est $\alpha' = -\varphi$.

Si cet angle α', que fait la vibration E′ avec l'axe O X′, est un peu grand, la compensation de la rotation, faite en pointant une vibration E″ d'ellipticité $\varphi'' = \alpha'$ assez grande, peut manquer de précision : pour l'améliorer, on remet sur le trajet du faisceau le quart d'onde Q′, et l'on recommence à tourner alternativement le polariseur et l'analyseur jusqu'à ce que l'égalité d'éclairement des plages subsiste, que l'on enlève ou que l'on remette le quart d'onde auxiliaire Q′. On est alors certain que la vibration qui sort du quart d'onde Q est rectiligne et a l'orientation que pointe l'analyseur A. *Ces deux conditions sont réalisées, que le quart d'onde Q′ soit exact ou non, avec toute la précision que permet d'obtenir dans les pointés polarimétriques l'éclairement dont on dispose. Si le quart d'onde Q est exact, l'ellipticité φ est rigoureusement égale à $-\alpha'$, rotation de l'analyseur A; s'il ne l'est pas, la précision du pointé n'est pas diminuée, il y a seulement à faire subir à la lecture α' une correction presque toujours négligeable*; pour les petites valeurs de φ, l'ellipticité est donnée par la formule $\varphi = -\alpha' \cos \varepsilon$.

Si le polariseur et l'analyseur sont tous deux montés sur des cercles de précision, leurs lectures donnent simultanément α et φ, directement si le quart d'onde est exact, à l'aide de formules relativement simples s'il est inexact et si l'on connaît son erreur ε; *le dispositif est équivalent à un analyseur elliptique général et peut servir quelles que soient les valeurs des ellipticités.* Si le polariseur est monté sur une bonnette ne portant pas de cercle divisé, on ne peut lire que le dichroïsme φ; la rotation doit alors être déterminée séparément par mesure directe, après qu'on a enlevé les deux lames Q et Q′ (§ 94).

98. Cas des dichroïsmes faibles. — On peut alors simplifier l'appareil précédent en supprimant le quart d'onde Q′, à condition que le quart d'onde Q soit porté par une monture permettant de l'enlever et de le remettre en place. Le mode opératoire est le suivant :

Avant de se servir de l'appareil, on règle l'analyseur et le quart d'onde, suivant le procédé indiqué au paragraphe 95, de façon que la vibration O A pointée par l'analyseur soit la vibration O P fournie par le polariseur, et qu'elle coïncide avec l'axe lent O X du quart d'onde (fig. 167 *a*). On enlève

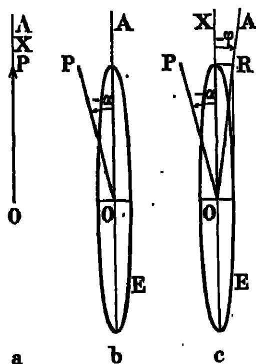


Fig. 167.

le quart d'onde Q, et on place en T la substance à étudier : elle fournit une vibration elliptique E, qu'on ramène à avoir O A comme grand axe en tournant le polariseur à l'aide de la tige C; on a ainsi effectué la rotation $-\alpha$ compensatrice de la rotation (fig. 167 *b*). On remet en place le quart d'onde Q, qui transforme la vibration E en une vibration rectiligne O R qu'on pointe en tournant l'analyseur (fig. 167 *c*) : la rotation à effectuer est égale à $-\varphi$, *sa lecture donne immédiatement le sens et la grandeur du dichroïsme* (avec au besoin la correction $\alpha' = -\varphi \cos \varepsilon$).

L'infériorité de ce montage sur le montage précédent provient de ce que la compensation de la rotation ne se fait plus par pointé d'une vibration rectiligne, rétablie par les deux quarts d'onde Q et Q′, mais par pointé direct de la vibration elliptique E : *cette infériorité n'est réelle que si l'ellipticité atteint une valeur comparable à celle du demi-angle de pénombre* (§ 94).

99. Emploi à la mesure des dichroïsmes d'un polarimètre ordinaire. — L'intérêt du dernier montage décrit est surtout qu'il peut être utilisé avec un polarimètre ordinaire, dans lequel, conformément à la tradition (§ 51), le système qui produit la pénombre est employé comme polariseur. Remarquons d'abord que, à cause de l'isotropie de la substance active, il est indifférent, pour la dernière opération, de tourner l'analyseur à pénombre A

seul d'un angle — φ, ou au contraire de tourner à la fois le polariseur P et le quart d'onde Q de l'angle φ : on peut donc, au lieu du montage précédemment décrit, employer celui de la figure 168 *a*, où le polariseur P et le

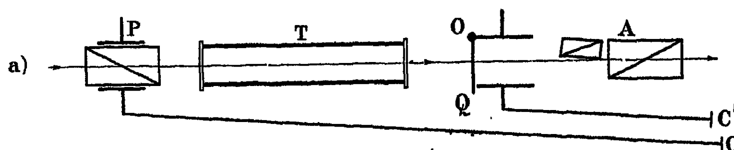


Fig. 168 *a*.

quart d'onde Q sont portés par deux cercles divisés, qu'on tourne simultanément, tandis que l'analyseur A est fixe. Remarquons ensuite que l'égalité d'éclairement des plages, une fois réalisée, subsiste si la lumière traverse les appareils en sens inverse : les différents organes qu'elle rencontre successivement sont alors précisément ceux d'un polarimètre ordinaire (fig. 168 *b*) complété par l'addition, immédiatement après le polariseur

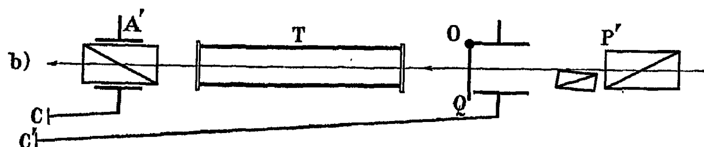


Fig. 168 *b*.

à pénombre P′, du quart d'onde escamotable Q porté par un cercle divisé. Le mode opératoire est le suivant :

Après avoir choisi l'angle de pénombre qui convient à la quantité de lumière dont on disposera, et enlevé le tube T et le quart d'onde Q, on place l'analyseur A′ de façon à réaliser l'égalité d'éclairement des deux plages, on place le quart d'onde, et on règle son orientation de façon à rétablir cette égalité. On enlève le quart d'onde et on place la substance en T : on rétablit l'égalité d'éclairement en tournant l'analyseur A′ : *l'angle dont il faut le tourner est, en grandeur et en sens, la rotation α produite par la substance.* On remet en place le quart d'onde Q : si la substance est dichroïque, l'égalité d'éclairement est détruite; on la rétablit en tournant également, dans le même sens, le quart d'onde Q et l'analyseur A′. *L'angle dont on a tourné le quart d'onde, et qu'on lit sur le cercle qui le porte, est égal en valeur absolue au dichroïsme φ*; il est de même sens si l'axe lent du quart d'onde est primitivement parallèle à la vibration que laisse passer l'analyseur A′ : il sera d'ailleurs prudent de chercher une fois pour toutes s'il en est bien ainsi, ou si au contraire les sens sont opposés, en examinant un liquide dichroïque connu (§ 95).

La difficulté de la mesure est, lors du second pointé, de tourner d'angles

égaux le quart d'onde et l'analyseur. Pour faire cette opération, on tourne d'abord le quart d'onde dans le sens qui noircit la plage la plus brillante, on tourne ensuite l'analyseur dans le même sens jusqu'à ce que l'éclairement commun des deux plages soit minimum, et l'on parfait l'égalité par rotation du quart d'onde. La compensation de la rotation ainsi obtenue

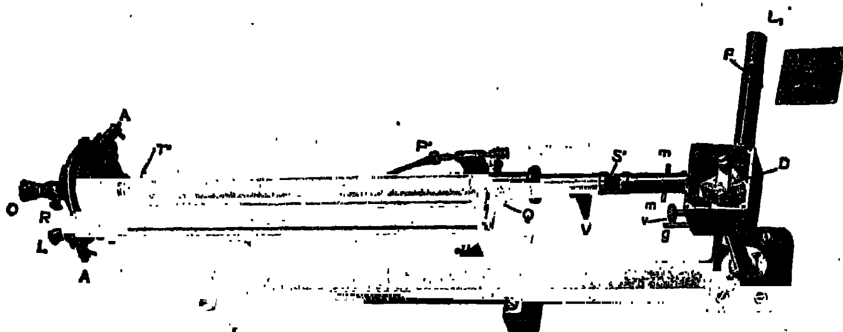


Fig. 168 *c*.

n'est qu'approximative; il n'en résulte aucune erreur si le quart d'onde est exact; dans le cas contraire, il est bon de lire, non seulement la rotation φ du quart d'onde, mais aussi la rotation qu'on a fait subir à l'analyseur à partir du pointé précédent : si elle n'est pas égale à φ, on la corrige pour lui donner cette valeur, et l'on reprend le pointé par rotation du quart d'onde.

Ainsi, *il est possible de mesurer les dichroïsmes circulaires, tant du moins que l'ellipticité ne dépasse pas la valeur du demi-angle de pénombre, avec un polarimètre usuel, simplement complété par l'adjonction, après le polariseur, d'un quart d'onde porté par un cercle divisé.*

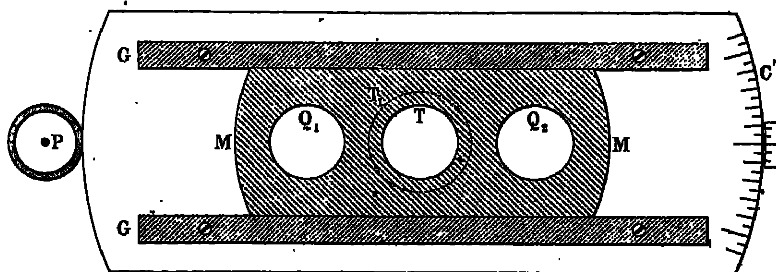


Fig. 169.

Cette addition est facile à faire si l'on dispose d'un polarimètre à banc d'optique, il suffit d'un patin supplémentaire portant le cercle; elle doit être prévue par le constructeur s'il s'agit d'un polarimètre sur support ordinaire : la figure 168 *c* représente un **polarimètre-ellipsomètre** sur tréteau construit par la Maison Jobin et Yvon. Le polarimètre proprement dit et le monochromateur sont

identiques aux appareils que représentent les figures 106 (§ 54) et 140 (§ 72); on a simplement ajouté après le polariseur le quart d'onde escamotable Q, dont les rotations sont commandées par la tige P et lues, à l'aide d'un vernier, sur le cercle C' : ce cercle a pu être réduit à un secteur d'une trentaine de degrés, car les angles α' à mesurer ne dépassent jamais quelques degrés.

Pour que le quart d'onde puisse être enlevé et remis ensuite exactement dans la même orientation, on l'a collé sur une monture MM (fig. 169), qui se déplace dans des glissières G G fixées à l'organe mobile du cercle C'; il est d'ailleurs toujours facile de vérifier qu'il est bien revenu à sa position initiale en reprenant le zéro de l'appareil. On peut ainsi amener en face du diaphragme T_1 du polarimètre, soit le trou T destiné à laisser passer librement le faisceau pour la mesure des rotations, soit l'une des deux lames de mica Q_1 et Q_2, respectivement quarts d'onde pour les radiations jaunes ou bleues : l'appareil permet ainsi, par l'utilisation de l'une ou de l'autre de ces lames, la mesure des ellipticités dans toute l'étendue du spectre visible (§ 96).

DEUXIÈME PARTIE

LES PHÉNOMÈNES DE POLARISATION ROTATOIRE ET LEURS APPLICATIONS

CHAPITRE VII

POLARISATION ROTATOIRE NATURELLE EN LUMIÈRE MONOCHROMATIQUE

I. *LOIS GÉNÉRALES*

100. Rotation du quartz. — Le fait qu'une lame de quartz perpendiculaire à l'axe optique agit sur la lumière polarisée a été découvert par Arago [**254**]; mais c'est Biot [**255**] qui reconnut que cette action consistait, pour une lumière monochromatique, en une rotation du plan de polarisation, ou, pour employer un langage plus simple, en une rotation de la vibration lumineuse (§ 15) et qui en établit les lois.

Les cristaux de quartz se classent en deux catégories, suivant le sens de cette rotation; nous dirons que *la rotation est droite, ou positive, lorsqu'elle se fait de gauche à droite pour l'observateur qui reçoit le rayon lumineux* (fig. 170), autrement dit quand cet observateur doit, pour rétablir l'extinction, tourner l'analyseur dans le sens de rotation des aiguilles d'une montre; par analogie avec la convention universellement adoptée pour les liquides actifs, nous appellerons *quartz droits* ou *dextrogyres* les échantillons qui produisent cette rotation, *quartz gauches* ou *lévogyres* ceux qui produisent des

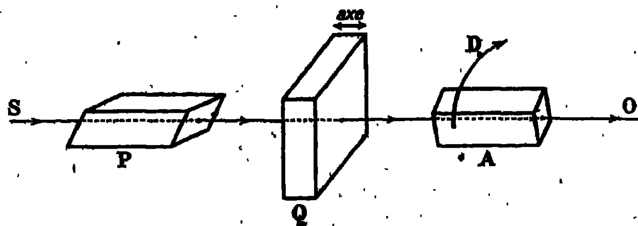


Fig. 170.

rotations de sens inverse, que nous appellerons rotations gauches ou négatives. Signalons pourtant qu'un certain nombre d'auteurs, surtout parmi les minéralogistes, adoptent, dans le cas des cristaux, les conventions de langage inverses.

La valeur de la rotation n'est pas modifiée lorsqu'on fait tourner la lame de quartz autour du rayon lumineux, autrement dit elle est indépendante de l'orientation de la vibration lumineuse par rapport aux axes de symétrie du cristal autres que l'axe optique. Il en résulte, comme Biot l'a reconnu expérimentalement, que la rotation produite par la superposition de plusieurs lames est égale à la somme algébrique des rotations dues aux différentes lames, et que *la rotation produite par une lame de quartz est proportionnelle à son épaisseur*; Biot montra de plus que *la rotation par unité de longueur est la même, en valeur absolue, pour le quartz droit et le quartz gauche.*

Ces lois ont été vérifiées avec une très grande précision par les recherches modernes. Voici quelles sont les valeurs données par différents auteurs [**256** à **258**] pour les rotations produites à 20° C, pour la lumière monochromatique du sodium, par une épaisseur de quartz de 1 millimètre :

Gümlich (1896) : 21°,7182	Lowry (1913) : 21°,7283
Schönrock (1910) : 21°,728 ± 0,009	

Ces mesures sont faites avec des épaisseurs suffisantes de quartz (près de 500 mm dans celles de Lowry) pour que leur précision atteigne le 1/20000, c'est-à-dire pour que l'erreur absolue soit inférieure à 0°,001. Mais la longueur d'onde des raies du sodium n'est pas définie avec une précision correspondante (§ 80) : on considèrera donc comme meilleurs les nombres suivants [**258** à **260**], se rapportant à la raie verte du mercure ($\lambda = 5460{,}7$) :

Buisson (1906)	25°,5025	(t = 20°)	25°,5361
(t = 10°)	25°,5012	Lowry (1913)	25°,5371
		Lowry (1926)	25°,5387

L'erreur relative dans ces mesures ne dépasse sans doute pas 1/25000; il semble d'ailleurs impossible d'espérer mieux, car les mesures de Buisson et de Lowry montrent que des échantillons de quartz parfaitement purs présentent entre eux des différences de rotation de cet ordre de grandeur.

Nous reviendrons plus loin sur la dispersion du quartz (§ 136, chap. IX), ainsi que sur l'étude des autres cristaux actifs (chap. XI).

101. Liquides actifs. — C'est encore Biot [**261**] qui découvrit l'existence de liquides produisant la rotation de la vibration lumineuse qui les traverse : les liquides actifs peuvent être des substances pures, telles que l'*essence de*

térébenthine ou l'*essence de citron*, ou des solutions dans un solvant inactif, tel que l'eau, de substances solides, telles que le *sucre de canne* ou l'*acide tartrique*. Il reconnut également que *la rotation produite par un liquide pur ou une solution de concentration donnée est proportionnelle à l'épaisseur de liquide traversée*; il introduisit l'habitude, qui s'est toujours conservée, de caractériser l'action d'un liquide ou d'une solution par *la valeur de la rotation produite par une colonne de* **1 décimètre.** Nous connaissons aujourd'hui des milliers de substances actives et il est impossible d'en donner ici une liste, même réduite aux plus importantes; les rotations observées ont toutes les valeurs possibles, depuis les rotations les plus faibles, à peine perceptibles, jusqu'aux très fortes rotations que donnent par exemple le *limonène* (+ 107° par décimètre pour la raie D) ou la *nicotine* (— 164°).

La découverte la plus importante après celle de Biot fut celle de Pasteur, qui montra en 1848 [**262**] que l'*acide tartrique pouvait exister sous deux formes, produisant des rotations égales en valeur absolue et de sens opposés*, et attribua le phénomène à la *dissymétrie de la molécule*. Ce sont les travaux de Pasteur, complétés plus tard par ceux de Le Bel et Van't Hoff (§ 124), qui montrèrent l'utilité de la détermination du pouvoir rotatoire pour l'étude de la constitution des corps de la chimie organique et l'établissement de leurs formules. Nous savons aujourd'hui que *toutes les substances actives peuvent exister sous deux formes isomères, dites* **inverses optiques** *ou* **antipodes optiques,** *dont les propriétés physiques et chimiques sont identiques, sauf en ce qui concerne le sens de la rotation qu'elles produisent*. La forme pour laquelle la rotation se fait à droite pour l'observateur qui reçoit le rayon lumineux est dite *dextrogyre*, ou simplement *droite*, et se caractérise généralement par le symbole *d* (acide tartrique droit, *d*-limonène); l'autre est dit *lévogyre ou gauche*, et se caractérise par le symbole *l* (acide tartrique gauche, *l*-limonène).

Lorsque, à partir des deux inverses optiques d'une substance, on prépare, par des réactions chimiques, une série de dérivés, on obtient deux séries de produits inverses optiques les uns des autres; mais il peut fort bien arriver que le dérivé de la substance droite présente une rotation gauche, et inversement. On désigne pourtant par l'indice *d* tous les dérivés de l'isomère droit du produit initial, et l'on caractérise le sens de leur rotation par le signe + pour les substances dextrogyres, par le signe — pour les substances lévogyres : c'est ainsi par exemple que l'on trouve dans les tables que le *d-lactate de zinc* a un pouvoir rotatoire spécifique de — 7°, ce qui exprime que c'est un sel de celui des isomères de l'acide lactique qui donne une rotation droite, mais que lui-même donne en solution des rotations gauches. D'ailleurs, la désignation de droit et de gauche pour les deux inverses optiques d'une substance n'a qu'un sens purement conventionnel, et ne se rapporte qu'aux conditions d'observation habituelles : c'est ainsi

que *l'acide tartrique* droit donne bien des rotations droites pour les solutions dans l'eau pure observées en lumière jaune, mais ses solutions dans l'eau pure, aux concentrations usuelles, présentent des rotations gauches dans le violet ou l'ultra-violet, ses solutions dans l'eau en présence d'une quantité suffisante de chlorure de calcium sont même lévogyres pour toutes les radiations du spectre visible.

102. Théorie de Fresnel. — Nous avons dit (§ 16) qu'une vibration lumineuse rectiligne peut être représentée par un vecteur O M, dont la direction est la direction O x de la vibration, et dont la longueur varie avec le temps suivant une loi sinusoïdale de la forme :

$$s = a \cos \omega t.$$

Considérons deux vecteurs tournants O M_1 et OM_2, de longueurs égales à $a/2$, qui partent à l'instant $t = 0$ de la position O A dirigée suivant Ox, et qui tournent en sens inverses avec des vitesses angulaires égales en valeur absolue à ω. La figure 171 *a* représente la position de ces vecteurs à l'instant t : elle montre immédiatement que leur somme géométrique O M est toujours dirigée suivant Ox, et que sa grandeur 2 OH est précisément égale à $a \cos \omega t$. On dit que les vecteurs tournants OM_1 et OM_2 représentent deux **vibrations circulaires,** l'une droite et l'autre gauche (§ 88), et nous venons de montrer qu'*une vibration rectiligne peut toujours être considérée comme la somme de deux vibrations circulaires de sens inverses et d'amplitudes égales.*

Supposons que, par un procédé quelconque, nous retardions la vibration gauche OM_2, de sorte qu'à l'instant t elle ne fasse plus que l'angle $\omega t - \varphi$ avec la direction Ox, avec laquelle la vibration droite O M_1 fait toujours l'angle ωt (fig. 171 *b*) : les deux vecteurs O M_1 et O M_2 sont mainte-

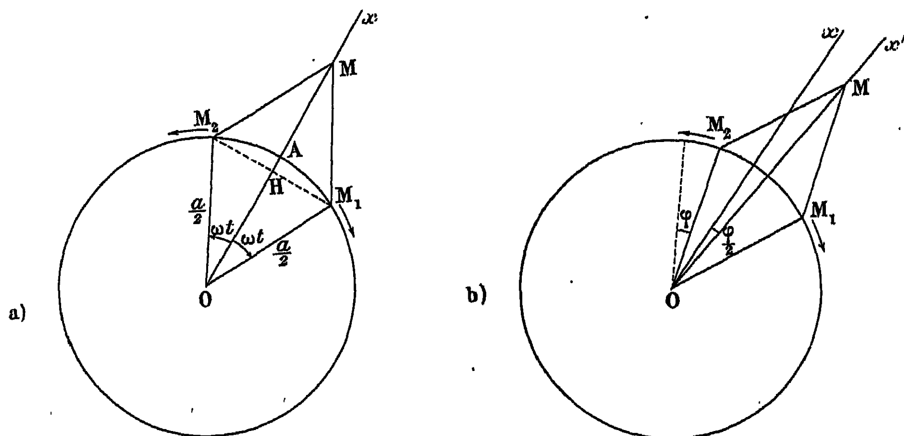


Fig. 171.

.ant symétriques, à un instant quelconque, par rapport à une direction) x' qui fait avec O x un angle $\alpha = \varphi/2$ dans le sens de la rotation de OM_1, ɜur résultante est un vecteur O M toujours dirigé suivant O x'. *L'éta-ılissement d'une différence de phase entre les deux vibrations circulaires nverses fait tourner la vibration rectiligne résultante dans le sens de rota-ion de la vibration avancée.*

Il en résulte qu'il est possible d'interpréter les phénomènes de polari-ation rotatoire en admettant que *les seules vibrations qui puissent être ransmises sans déformation par une substance active sont les vibrations irculaires droites et gauches, et que ces deux types de vibrations s'y propa-;ent avec des vitesses v' et v'' différentes.* La vibration rectiligne incidente l'orientation Ox doit être considérée comme la résultante de deux vibrations irculaires de sens inverses, dont les vecteurs représentatifs passent en nême temps sur O x; pour traverser l'épaisseur l de la substance active, a vibration droite met le temps l/v', la vibration gauche le temps l/v'', le sorte que la vibration gauche a subi un retard mesuré par le temps $\cdot = l\left(\frac{1}{v''} - \frac{1}{v'}\right)$. Avec la vitesse angulaire ω, ce retard en temps correspond , un retard angulaire $\varphi = \omega\tau$, et la composition des deux vibrations circu-aires inverses donne une vibration rectiligne qui a tourné, par rapport à a vibration incidente, de l'angle :

$$\alpha = \frac{\varphi}{2} = \frac{\omega}{2}\left(\frac{1}{v''} - \frac{1}{v'}\right) l.$$

On retrouve bien ainsi le fait expérimental que la *rotation α de la vibra-ion est indépendante de son orientation initiale et proportionnelle à l'épais-eur l de substance traversée.* Deux substances inverses optiques corres-ıondent aux mêmes valeurs des vitesses v' et v'', mais celle de ces vitesses ui correspond dans la première à la vibration circulaire droite correspond ans la seconde à la vibration gauche.

Introduisons dans la formule, à la place des vitesses de propagation, ɜs indices de réfraction n' et n'' définis par la relation $n = c/v$ (§ 13), rem-ılaçons ω par $2\pi/T$, et c T par λ, longueur d'onde de la vibration dans le ·ide (§ 11); nous obtenons finalement pour valeur de la rotation :

$$\alpha = \frac{\pi (n'' - n') l}{\lambda}.$$

Pour 1 millimètre de quartz et pour la raie D, la rotation α est égale 21°,7; la différence des indices pour le quartz est donc :

$$n'' - n' = \frac{\alpha}{\pi}\cdot\frac{\lambda}{l} = \frac{21,7}{180}\cdot\frac{0,589}{1000} = 0,000071.$$

103. Biréfringence circulaire. — La théorie que nous venons d'exposer et qui n'est en somme qu'une équivalence cinématique est due à Fresnel [**263**] : elle entraîne la conséquence qu'un rayon de lumière naturelle, se propageant dans le quartz suivant l'axe, et sortant du cristal par réfraction à travers une face oblique, donne deux rayons réfractés distincts, correspondant aux indices n' et n''. C'est ce que Fresnel a vérifié expérimentalement, en employant un prisme composé de la forme représentée par la figure 172. Les effets des deux prismes extrêmes de quartz droit et

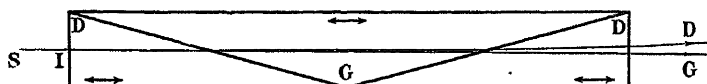


Fig. 172.

du prisme central de quartz gauche s'ajoutent, parce que leurs angles réfringents sont disposés en sens opposés; de plus, les faces obliques étant collées entre elles, il est possible d'employer un prisme central d'angle réfringent très grand (152°), qui ne donnerait pas dans l'air de rayons réfractés, à cause de la réflexion totale. Fresnel a pu ainsi obtenir deux rayons émergents faisant entre eux un angle de 4′, et montrer qu'ils étaient bien polarisés circulairement en sens inverse. La même expérience a pu être répétée par Meslin [**264**] avec des prismes de chlorate de sodium.

Avec un prisme de quartz unique de 60° placé au minimum de déviation, la différence des déviations correspondant à la différence d'indice $n'' - n' = 0{,}000\,071$ est de 27″. A l'époque de Fresnel, il n'était guère possible de mettre en évidence une séparation aussi petite; mais, comme l'a montré Cornu [**265**], il n'est pas difficile de la constater avec les goniomètres dont nous disposons aujourd'hui. On éclaire la fente F du collimateur C avec une flamme de sodium, et l'on place sur la plate-forme un prisme de quartz taillé de façon que l'axe optique y soit perpendiculaire au plan bissecteur de l'angle réfringent (fig. 173) : on observe dans la lunette L, convenablement mise au point, une quadruple image jaune de la fente, les deux images qui correspondent, pour une même radiation, aux deux vibrations circulaires inverses étant d'ailleurs plus écartées que celles qui cor-

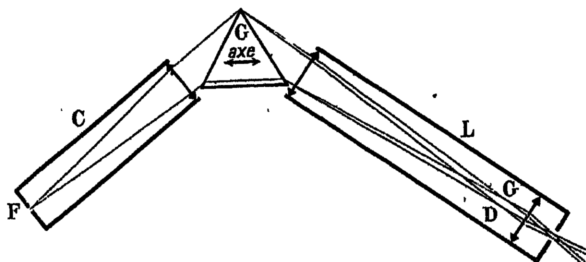


Fig. 173.

·pondent, pour un même sens de vibration, aux deux raies D_1 et D_2 qui nposent la lumière du sodium.

Dans le cas des liquides, les rotations α ne dépassent pour ainsi dire nais 1° par millimètre : la séparation des rayons est toujours au moins fois plus petite que dans le cas du quartz. Elle a néanmoins pu être se en évidence par Fleischl [266], en employant un prisme composé, alogue à celui de Fresnel, formé d'une longue cuve de 54 cm divisée, par des nes de verre obliques, inclinées de 60° par rapport à la section droite, 22 compartiments, remplis alternativement d'un liquide droit et d'un uide gauche (fig. 174); pour que la déviation totale soit nulle, les deux

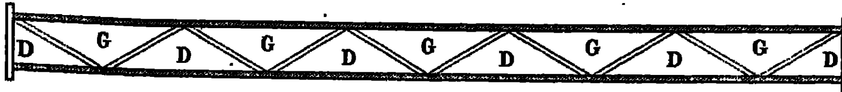


Fig. 174.

uides doivent avoir même indice de réfraction : les meilleurs résultats t été obtenus avec de l'essence d'orange et un mélange d'essence de térébthine et d'huile de ricin.

L'ensemble de ces expériences, des expériences interférentielles de binet [267], de Cornu [268], de Meslin [269] et d'autres auteurs, ainsi que s expériences relatives au dichroïsme circulaire (chap. IX, § 139), permet conclure que la théorie de Fresnel représente la façon la plus simple de re rentrer les phénomènes de polarisation rotatoire dans le cadre des hypoèses générales de la théorie ondulatoire de la propagation de la lumière.

104. Influence de la température sur la rotation du quartz. — Comme montré, pour la première fois, Dubrunfaut [270], *la rotation produite une lame de quartz augmente lorsqu'on élève la température de cette lame :* st là un fait dont il faut tenir compte dans les mesures saccharimétries (§ 61). La variation, au voisinage de la température ordinaire, est d'enon 15/100 000 par degré : une variation de température de 10°, qui peut faitement se produire au cours d'une série de mesures saccharimétries, peut donc produire une variation de la rotation de 1,5/1000, très érieure aux erreurs des pointés. Voici quelques formules proposées ır faire cette correction de température [271 à 275] :

Fizeau, 1864 : $\alpha_t = \alpha_0 \ (1 + 0{,}000\ 12\ t)$.
von Lang, 1875 : $\alpha_t = \alpha_0 \ (1 + 0{,}000\ 149\ t)$.
Joubert, 1879 : $\alpha_t = \alpha_0 \ (1 + 0{,}000\ 149\ t)$.
Gümlich, 1895 : $\alpha_t = \alpha_0 \ (1 + 0{,}000\ 144\,t + 0{,}000\,000\,146 t^2)$.
Schönrock, 1904 : $\alpha_t = \alpha_{20}[(1 + 0{,}000\ 143\ (t - 20)]$.

Ces formules sont en général relatives à la raie D : Soret et Sarasin 6] ont reconnu que le coefficient d'accroissement de la rotation augmente

quand la longueur d'onde diminue, et atteint 0,000 179 (au lieu de 0,000 149) pour la radiation ultra-violette de longueur d'onde $\lambda = 2265$ Å. Mais, dans l'intervalle que couvre le spectre visible, la variation est assez faible, et l'on peut sans aucun inconvénient appliquer la formule de Schönrock aux corrections saccharimétriques pour la raie verte du mercure.

On remarquera que *les formules se rapportent à la rotation produite par une lame donnée, telle qu'une plaque-type* (§ 57) : comme le quartz se dilate par élévation de température, le coefficient de dilatation suivant l'axe optique étant égal à 0,000 007, le coefficient d'augmentation de la rotation rapportée à une longueur constante de quartz est seulement 0,000 143 — 0,000 007 = 0,000 136.

Lorsqu'on veut appliquer la formule de correction aux lames de quartz qui forment le *compensateur d'un saccharimètre*, il faut, en outre, tenir compte de deux autres facteurs : 1° le déplacement mesuré sur la graduation par une division donnée est d'autant plus grand que la température est plus élevée; le coefficient d'augmentation est le coefficient de dilatation de l'échelle, qui est 0,000 018 pour des échelles en nickeline; 2° la dilatation des lames de quartz dans le sens du déplacement a pour effet que le déplacement nécessaire pour substituer au centre du champ un point donné du coin mobile à un autre est d'autant plus grand que la température est plus élevée, le coefficient d'augmentation étant le coefficient de dilatation du quartz perpendiculairement à l'axe, soit 0,000 013. *La rotation* β *correspondant à une division donnée de l'échelle a donc pour coefficient de température* : 0,000 143 + 0,000 018 — 0,000 013 = 0,000 148; pour une même division, le compensateur produit, à 20° et à t°, des rotations β_{20} et β_t liées par la relation :

$$\beta_t = \beta_{20}\,[1 + 0{,}000\,148\,(t - 20)].$$

Les formules que nous avons indiquées ne sont valables que pour des variations de température assez faibles. La rotation du quartz *aux températures élevées* a été mesurée, pour différentes radiations, par Le Châtelier [**277**] : elle subit une brusque augmentation [**277 bis**], de l'ordre de 4 %, lorsqu'on atteint la température de transformation de 570°C et est donnée, au-dessus de cette température, par la formule :

$$\alpha_t = \alpha_0\,[1{,}165 + 0{,}000\,015\,(t - 570)].$$

Les mesures faites *aux basses températures* [**278** à **280**] ont donné d'autre part, comme valeur moyenne du coefficient de température $k = \dfrac{(\alpha_{t'} - \alpha_t)}{\alpha_0\,(t' - t)}$:

Soret et Guye, 1892	$k = 0{,}000\,126$	entre	— 72°	et + 18°
Panichi, 1906	$k = 0{,}000\,093$		— 190°	+ 12°
Molby, 1910	$k = 0{,}000\,113$		— 188°	+ 24°

Parmi les autres cristaux actifs, seul le *chlorate de sodium* a été étudié au point de vue de l'influence de la température. Le coefficient de température pour la raie D est égal à 0,000 61 d'après Sohncke [**281**], 0,000 586 d'après Guye [**282**].

105. Influence de la température et de l'état physique sur la rotation des substances fluides : pouvoir rotatoire spécifique. — Si l'on place un liquide actif dans un tube polarimétrique muni de tubulures permettant sa dilatation, et si on le chauffe, on observe en général une diminution de la rotation : la longueur de la colonne active augmente très légèrement par suite de la dilatation du tube, mais la masse de liquide actif interposé diminue notablement par suite de la dilatation de ce liquide. Pour rapporter la rotation à une longueur et à une masse constante, on définit le **pouvoir rotatoire spécifique** $[\alpha]$ par la relation :

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld},$$

où α est la rotation observée, l la longueur en *décimètres*, et d la masse spécifique du liquide, les quantités l et d étant mesurées à la même température que la rotation α.

Le pouvoir rotatoire spécifique ne reste jamais rigoureusement constant quand la température varie; mais, dans un grand nombre de cas, ses variations sont faibles par rapport à celles de la densité : c'est ainsi que, pour la *nicotine* au voisinage de 20°C, on a, d'après Landolt [**283**] :

$$[\alpha]_t = [\alpha]_0 \,(1 + 0{,}000\,315\, t).$$

Ici le pouvoir rotatoire spécifique augmente avec la température ; mais ses variations sont plus faibles que celles de la densité, de sorte que la rotation α_t produite par une longueur donnée diminue quand la température s'élève :

$$d_t = \frac{d_0}{1 + 0{,}000\,732\, t}; \qquad \alpha_t = \alpha_0 \,(1 - 0{,}000\,432\, t).$$

Le plus souvent d'ailleurs, le pouvoir rotatoire diminue quand la température augmente : c'est ainsi que Gernez [**284**] donne, pour représenter le pouvoir rotatoire de certaines essences entre 0° et 150°, les formules :

essence de térébenthine droite : $[\alpha]_t = [\alpha]_0 \,(1 - 0{,}000\,121\, t)$;
essence d'orange : $[\alpha]_t = [\alpha]_0 \,(1 + 0{,}001\,06\, t - 0{,}000\,000\,14\, t^2)$.

Les variations ne sont d'ailleurs pas exactement les mêmes pour toutes les radiations : des mesures de Molby [**285**] sur le *limonène*, poursuivies jusqu'à — 120° C, montrent que, pour ce liquide, l'augmentation relative

du pouvoir rotatoire spécifique quand la température diminue est plus grande pour les petites longueurs d'onde.

Biot [286] avait montré dès 1818 que les vapeurs provenant d'un liquide actif possédaient elles-mêmes l'activité optique, et que leur pouvoir rotatoire spécifique était du même ordre de grandeur que celui du liquide : ses expériences, faites avec un tube de 15 m contenant de la vapeur d'essence de térébenthine, furent interrompues par l'explosion et l'incendie de l'appareil. Elles furent reprises plus tard par Gernez [284], puis par Guye et ses collaborateurs [287, 288] : les mesures réalisées montrent que *le changement d'état physique n'introduit pas de discontinuité dans la variation de l'activité optique*. Les rotations observées pour une même longueur sont naturellement beaucoup plus petites pour la vapeur, dont la densité est plus faible, mais les valeurs obtenues pour son pouvoir rotatoire spécifique se placent exactement sur le prolongement de la courbe représentant les variations du pouvoir rotatoire spécifique du liquide en fonction de la température. C'est ainsi que Gernez trouve, pour le *camphre* liquide à 204°C, une rotation de 31°, 46 pour une longueur de 5,509 cm, correspondant à un pouvoir rotatoire spécifique de 70°,33 et, pour la vapeur de camphre à 220° C, une rotation de 10°,98 pour un tube de 4,063 m, correspondant à un pouvoir rotatoire spécifique de 70°,31.

Les résultats expérimentaux que nous venons de résumer conduisent à la conclusion que *le pouvoir rotatoire spécifique d'un fluide isotrope ne dépend pas de la distance qui sépare ses molécules, et qu'il dépend peu de la température*, le coefficient de variation étant généralement très inférieur à 1/1000 par degré. Mais il existe des liquides pour lesquels les variations sont beaucoup plus considérables : c'est ainsi que, pour le tartrate d'éthyle et pour la raie D, la variation relative est de l'ordre de 1/100 par degré. On tend à l'heure actuelle à interpréter ces variations anormales par des transformations chimiques, polymérisations partielles ou modifications de la structure interne de la molécule [292]. Elles s'accompagnent d'ailleurs, en général, de variations anormales de la dispersion rotatoire : nous verrons que c'est en réalité la grandeur de cette dispersion qui est la caractéristique de l'espèce chimique (§ 144) et, pour les corps que nous considérons maintenant, *l'étude de la variation du pouvoir rotatoire avec la température n'a aucune signification si on ne l'accompagne pas d'une étude aussi précise de la variation de la dispersion rotatoire* (cf. §§ 149 à 154).

II. *LOIS RELATIVES AUX SOLUTIONS ET AUX MÉLANGES*

106. Loi de Biot : pouvoir rotatoire spécifique. — Comme nous l'avons déjà dit (§ 9), c'est encore Biot qui reconnut l'existence des rotations produites par les dissolutions, et en énonça les lois fondamentales : *pour une*

solution donnée, la rotation observée est proportionnelle à la longueur traversée, et on peut encore dire que la solution transmet les deux vibrations circulaires inverses avec des indices différents. Mais l'on peut, avec une même substance active, préparer des solutions de concentrations différentes; la loi de Biot [289], dont l'importance est fondamentale parce que c'est sur elle que reposent tous les dosages polarimétriques, est la suivante.

La rotation α, produite pour une radiation donnée par une longueur l donnée d'une solution d'une substance active dans un dissolvant inactif, est proportionnelle à la concentration de cette solution :

$$\alpha = [\alpha]\, c\, l.$$

La quantité

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c\, l},$$

qui est une constante pour une substance active et une radiation déterminées, s'appelle le **pouvoir rotatoire spécifique** de la substance pour la radiation considérée, à la température de l'expérience. Il est d'usage de la calculer en exprimant la rotation α en degrés et fractions décimales de degré, et la longueur l en *décimètres*. On peut dire que le *pouvoir rotatoire spécifique est la rotation qui serait produite par une colonne de* 1 *décimètre d'une solution contenant* 1 *gramme de substance active par centimètre cube.*

Le pouvoir rotatoire spécifique est ainsi le pouvoir rotatoire rapporté à l'unité de masse. Pour comparer entre elles des substances différentes, et apprécier le rôle de la constitution chimique, il est préférable, comme l'a montré pour la première fois Wilhelmy [290], de rapporter les rotations à des masses correspondantes égales aux masses moléculaires. On est ainsi conduit à multiplier les pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]$ par les masses moléculaires M. Pour ne pas avoir des nombres trop grands, on divise d'habitude les nombres obtenus par 100 et, suivant une convention établie par Krecke [291], on définit le **pouvoir rotatoire moléculaire** [M] par la relation :

$$[M] = \frac{M\,[\alpha]}{100},$$

de sorte que la rotation produite par une longueur l de solution de concentration c est :

$$\alpha = [M]\, \frac{100\, c}{M}\, l.$$

On peut dire que *le pouvoir rotatoire moléculaire est égal à la rotation produite par* 1 *décimètre d'une solution contenant* 1 *molécule-gramme de substance active pour* 100 *centimètres cubes.*

107. Concentration et titre. — La **concentration** c est, par définition, *la masse de substance active contenue dans l'unité de volume de la solution* : pour préparer une solution de concentration connue, on pèse une masse m de la substance active, on l'introduit dans un ballon jaugé de volume connu V incomplètement rempli par le solvant, puis, une fois la dissolution terminée, on ajoute la quantité de solvant nécessaire pour amener le niveau exactement en regard du trait de jaugeage. On a alors, pour la solution obtenue :

$$c = \frac{m}{V} \qquad \text{et} \qquad [\alpha] = \frac{\alpha V}{m\, l}.$$

Mais il faut noter que la concentration n'a la valeur calculée m/V que si le remplissage du ballon a bien été fait à la température à laquelle le volume limité par le trait de jaugeage est égal à V, et si la solution est toujours maintenue à cette même température. *Si la température de la solution varie au cours des mesures polarimétriques, il y a lieu de faire une correction pour tenir compte du fait que, par suite de sa dilatation, le volume occupé par une masse donnée de solution subit une variation* (cf. §§ 110 et 162).

Au lieu de définir la solution par sa concentration, on peut la définir par son **titre**. Le titre p d'une solution est égal à *la masse de substance active contenue dans l'unité de masse de la solution.* On obtient directement cette quantité en pesant, d'une part la masse m de substance active, d'autre part la masse totale M de la solution; on a :

$$p = \frac{m}{M}.$$

Le titre d'une solution est évidemment indépendant des variations de température qu'elle peut subir. Si, à une certaine température, la densité de la solution est d, c'est-à-dire si la masse totale de l'unité de volume de la solution est d, la masse de substance active contenue dans ce volume, c'est-à-dire la concentration, est :

$$c = p\, d,$$

et la rotation fournie par la longueur l est liée au pouvoir rotatoire spécifique par la relation :

$$\alpha = [\alpha]\, p\, d\, l.$$

Cette relation montre que la définition que nous venons de donner du pouvoir rotatoire spécifique en solution est identique à celle que nous avons donnée pour les liquides purs : il suffit, en effet, d'y faire $p = 1$ pour retrouver la relation du paragraphe 105. Il est naturel de supposer que l'on peut

étendre aux solutions la conclusion à laquelle nous sommes arrivés au paragraphe 105 pour l'étude des liquides et des vapeurs, et que *le pouvoir rotatoire spécifique est une quantité caractéristique de la substance active, indépendante de son état physique, et, dans le cas des dissolutions, indépendante de la nature du solvant.* C'est ce que l'on vérifie pour un certain nombre de corps : par exemple, une *essence de térébenthine* étudiée par Landolt [283], qui donnait à l'état de liquide pur un pouvoir rotatoire spécifique de $-37°,01$, donnait, pour des solutions de titre $p = 0,9$ dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique, des pouvoirs rotatoires spécifiques respectivement égaux à $-37°,04$, $-37°,19$ et $-37°,15$.

108. Loi de Biot dans le cas des mélanges. — La loi de Biot s'applique encore aux solutions contenant plusieurs corps actifs : *la rotation produite par le mélange est égale à la somme des rotations correspondant aux différentes substances actives considérées isolément.* Si nous désignons leurs pouvoirs rotatoires par $[\alpha_1]$, $[\alpha_2]$..., et leurs concentrations par c_1, c_2..., la rotation produite par une longueur l de solution est :

$$\alpha = \left(c_1 [\alpha_1] + c_2 [\alpha_2] + \ldots\right) l;$$

on peut encore écrire, en considérant les titres p_1, p_2..., et la densité d de la solution :

$$\alpha = \left(p_1 [\alpha_1] + p_2 [\alpha_2) + \ldots\right) d\, l.$$

Sous cette forme, la loi de Biot s'applique facilement au cas où le dissolvant est lui-même un corps actif. Considérons par exemple un mélange de deux liquides actifs, et soit $p_1 = x$ le titre du mélange par rapport au premier; le titre par rapport au second est $p_2 = 1 - x$, et on a la rotation :

$$\alpha = \left(x [\alpha_1] + (1 - x) [\alpha_2]\right) d\, l.$$

Si on considérait le mélange comme un corps pur, on définirait son pouvoir rotatoire spécifique par la relation :

$$\alpha = [\alpha]\, d\, l;$$

on a donc :

$$[\alpha] = [\alpha_2] + x \left([\alpha_1] - [\alpha_2]\right).$$

Le pouvoir rotatoire spécifique apparent d'un mélange de deux liquides actifs est une fonction linéaire du titre de ce mélange par rapport à l'un des liquides.

Supposons maintenant que l'on ait un corps solide qui soit un mélange de deux substances actives, ses titres étant x et $1 - x$ par rapport à ces deux substances, c'est-à-dire l'unité de masse du mélange solide contenant

les masses x et $1 - x$ des deux composants. Dissolvons le mélange dans un solvant inactif, de façon à préparer une solution de concentration c par rapport au mélange solide; l'unité de volume de la solution contient les masses c du mélange, $c_1 = cx$ et $c_2 = c\ (1 - x)$ des deux composants, et la rotation produite par une longueur l de la dissolution est :

$$\alpha = \left(c_1\,[\alpha_1] + c_2\,[\alpha_2]\right) l = \left(x\,[\alpha_1] + (1 - x)\,[\alpha_2]\right) c\,l.$$

Le pouvoir rotatoire spécifique apparent du mélange solide est donné par la même formule linéaire que dans le cas des mélanges liquides :

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c\,l} = [\alpha_2] + x\left([\alpha_1] - [\alpha_2]\right).$$

Dans le cas particulier où la seconde substance est inactive ($[\alpha_2] = 0$), on a simplement :

$$\alpha = x\,[\alpha_1]\,c\,l, \qquad [\alpha] = x\,[\alpha_1].$$

109. Principe des dosages polarimétriques. — La loi de Biot est d'une importance pratique considérable : c'est elle qui permet, par l'application des formules que nous venons d'indiquer, de calculer, à partir de la mesure d'une rotation, le titre d'un mélange par rapport à une substance active de pouvoir rotatoire spécifique connu, autrement dit de réaliser ce qu'on appelle un *dosage polarimétrique.* Il est inutile d'insister sur les avantages que présentent de tels dosages sur les dosages par voie chimique : ils sont à la fois plus rapides et plus précis, et ne nécessitent pas la destruction de la substance étudiée. Nous étudierons en détail les dosages les plus courants, ceux des sucres, au chapitre X. Nous écrirons simplement ici les formules fondamentales.

Etant donnée une solution ne contenant qu'un seul corps actif, de pouvoir rotatoire spécifique connu $[\alpha]$, *la mesure de la rotation* α *permet de déterminer la concentration* c par la formule qui exprime la loi de Biot :

$$c = \frac{\alpha}{[\alpha]\,l}.$$

Si l'on a déterminé la densité d de la solution, on peut également calculer le titre :

$$p = \frac{\alpha}{[\alpha]\,l\,d}.$$

Si l'on a préparé, à l'aide d'un dissolvant inactif, une solution de concentration c *par rapport à un mélange solide contenant une substance active unique mélangée à d'autres substances toutes inactives, la mesure de la rota-*

tion α *permet de déterminer le titre* x *du mélange solide par rapport à la substance active*; il suffit d'appliquer la dernière formule du paragraphe précédent :

$$x = \frac{\alpha}{[\alpha_1]\, c\, l}.$$

Si l'on a un liquide formé d'un mélange de deux substances actives de pouvoirs rotatoires spécifiques connus $[\alpha_1]$ *et* $[\alpha_2]$, *la mesure de la rotation* α *et de la densité* d *permet de calculer les titres* x *et* $1 - x$ *du mélange par rapport aux deux substances actives;* on a :

$$\frac{x}{[\alpha] - [\alpha_2]} = \frac{1 - x}{[\alpha_1] - [\alpha]} = \frac{1}{[\alpha_1] - [\alpha_2]} \qquad \left([\alpha] = \frac{\alpha}{d\, l}\right).$$

Les mêmes relations permettent de déterminer les titres d'un mélange solide de deux substances actives, en mesurant la rotation α produite par une solution dans un solvant inactif de concentration c par rapport au mélange, à condition de poser cette fois $[\alpha] = \alpha/c\, l$.

Si le mélange, liquide ou solide, contient, outre les deux substances actives, une ou plusieurs substances inactives, le problème comporte deux inconnues distinctes, les titres x et y du mélange par rapport aux deux substances actives. La mesure de la rotation ne fournit qu'une relation entre ces deux inconnues, *l'achèvement du dosage exige une seconde mesure.* Toutes les relations qui expriment la loi de Biot se rapportent à une radiation monochromatique : *on pourra obtenir une seconde relation en mesurant la rotation pour une seconde radiation.* On aura par exemple, en désignant par l'indice v les quantités relatives à la raie verte du mercure ($\lambda = 5461$ Å), par l'indice I les quantités relatives à la raie indigo ($\lambda = 4358$ Å), et par $[\alpha]$ les pouvoirs rotatoires spécifiques apparents ($\alpha/d\, l$ ou $\alpha/c\, l$) du mélange :

$$x\, [\alpha_1]_V + y\, [\alpha_2]_V = [\alpha]_V;$$
$$x\, [\alpha_1]_I + y\, [\alpha_2]_I = [\alpha]_I.$$

Mais ces deux équations ne sont distinctes que si les rapports $[\alpha_1]_I/[\alpha_1]_V$ et $[\alpha_2]_I/[\alpha_2]_V$ sont différents : *le dosage ne sera précis que si ces rapports sont nettement différents, c'est-à-dire si les deux substances ont des dispersions rotatoires nettement différentes.* C'est ce qui se produit par exemple pour les *pinènes* dont les mélanges constituent les essences de térébenthine (cf. § 146).

Pour les différents sucres au contraire, les dispersions sont à très peu près les mêmes. Les mesures faites avec différentes radiations ne permettent pas, par exemple, de doser le sucre de canne et le glucose dans un mélange contenant ces deux corps actifs. Nous verrons (§ 176) comment on obtient

une seconde relation en transformant, par la réaction chimique de l'*inversion du sucre de canne*, le mélange primitif en un nouveau mélange dont on mesure la rotation.

110. Variation du pouvoir rotatoire spécifique avec la température. — Comme dans le cas des liquides purs (§ 105), la rotation produite par une longueur déterminée et une solution donnée diminue en général quand la température augmente; cet effet résulte, d'une part de la diminution de la densité, et par suite de la concentration, due à la dilatation, d'autre part de la variation du pouvoir rotatoire spécifique avec la température, variation qui peut d'ailleurs, suivant les corps étudiés, être positive ou négative.

Dans le cas du *sucre de canne*, le pouvoir rotatoire spécifique diminue lorsque la température s'élève. Les formules proposées [**293, 294**] pour représenter cette variation, au voisinage de 20° C, pour la lumière du sodium et pour les concentrations employées ordinairement, sont :

$$[\alpha]_t = [\alpha]_{20}\,[1 - 0{,}000\,16\ (t - 20)] \qquad \text{Pellat, 1901.}$$
$$[\alpha]_t = [\alpha]_{20}\,[1 - 0{,}000\,217\ (t - 20)] \qquad \text{Schönrock, 1900.}$$

On voit que l'accord entre les différentes mesures laisse beaucoup à désirer : nous admettrons pour le coefficient la valeur moyenne — 0,000 18 [**9**, p. 38].

A la température de 20° C, le coefficient de dilatation de la solution aqueuse normale française (§ 158 : $c = 0{,}1629$) est 0,000 27; la rotation $\alpha = [\alpha]\,p\,d\,l$ produite par une longueur donnée de solution diminue à la fois à cause de la diminution du pouvoir rotatoire spécifique et de la diminution de la densité, et le coefficient de diminution est 0,000 18 + 0,000 27 = 0,000 45. D'autre part, si l'on opère avec un tube polarimétrique donné, la longueur du tube augmente avec la température. Avec un tube de verre, de coefficient de dilatation linéaire 0,000 01, le coefficient de diminution de la rotation est 0,000 45 — 0,000 01 = 0,000 44, et l'*on peut représenter la rotation d'une solution donnée de sucre, de concentration voisine de* 0,16, *observée dans un tube de verre donné, par la relation* :

$$\alpha_t = \alpha_{20}\,[1 - 0{,}000\,44\ (t - 20)].$$

S'il est nécessaire de tenir compte de cette correction de température dans les mesures de précision, la variation du pouvoir rotatoire spécifique du sucre de canne n'en est pas moins très faible. Mais il existe des corps pour lesquels la variation est beaucoup plus importante : c'est ainsi que, pour le *lévulose*, la diminution du pouvoir rotatoire spécifique est de plus de 1/2 % par degré ; Jungfleisch et Grimbert [**295**] représentent leurs mesures sur une solution de concentration $c = 9{,}75$ par la relation :

$$[\alpha]_t = -\,[101{,}13 - 0{,}56\ t].$$



Le pouvoir rotatoire du *glucose* varie au contraire peu avec la température : il en résulte, comme l'a observé pour la première fois Dubrunfaut [**296**], que la rotation gauche d'une solution de *sucre interverti* (§ 72), qui est la différence entre la rotation gauche du lévulose et la rotation droite du glucose que cette solution contient en quantités égales, diminue rapidement lorsque la température augmente. Tuchschmid [**297**] représente le pouvoir rotatoire spécifique apparent d'une telle solution ($c = 17{,}21$) par la formule :

$$[\alpha]_t = -\ 27{,}9 + 0{,}32\ t;$$

la rotation diminue de plus de 1 % par degré; elle s'annule à 88° C [**298**] et est droite aux températures plus élevées [**296**]. On comprend ainsi pourquoi il est nécessaire, dans les déterminations polarimétriques portant sur le sucre interverti, de connaître parfaitement la température de la solution, et d'employer à cet effet les tubes polarimétriques à circulation d'eau dits *tubes à inversion* (§ 65).

L'*acide tartrique*, en solution dans l'eau, présente au contraire, pour la radiation jaune du sodium, un pouvoir rotatoire spécifique croissant avec la température : c'est ainsi que, d'après les mesures de Krecke [**299**], le pouvoir rotatoire spécifique d'une solution aqueuse à 20 % passe de 8°,66 à 0°C à 11°,57 à 20°C, ce qui représente une variation moyenne de plus de 1 % par degré.

Mais il est à remarquer que les corps, comme le lévulose et l'acide tartrique, pour lesquels la variation avec la température est considérable, sont des corps qui suivent très mal la loi de Biot, et pour lesquels les variations du pouvoir rotatoire spécifique avec la concentration sont également considérables (§ 112) : on tend aujourd'hui à admettre (cf. § 105) que *le pouvoir rotatoire d'une substance bien définie ne subit que de très faibles variations avec la température, comme avec la concentration, et que les variations importantes observées dans certains cas sont dues à des modifications d'ordre chimique des molécules actives*. De telles modifications ont, en général, pour effet d'altérer profondément la loi de dispersion rotatoire, et nous verrons que c'est en réalité cette dispersion qui caractérise l'espèce chimique, beaucoup plus que la valeur même du pouvoir rotatoire : nous reviendrons donc sur cette question, et en particulier sur le cas de l'acide tartrique, à propos de l'étude de la dispersion rotatoire (§§ 149 à 154). Notons toutefois, en passant, que, dans le cas du lévulose, ces modifications sont mises en évidence par l'étude des phénomènes de mutarotation (§ 113).

111. Variation du pouvoir rotatoire spécifique avec la concentration. — Il est certain que la loi de Biot ne peut pas être considérée comme une loi parfaitement exacte; elle donne simplement une première approximation,

insuffisante pour des mesures de précision. *Il n'existe pas de corps pour lesquels le pouvoir rotatoire spécifique, calculé par la formule* $[\alpha] = \alpha / c\, l$, *ne varie pas avec la nature du solvant et avec la concentration*, soit qu'il y ait augmentation, soit qu'il y ait diminution de sa valeur lorsqu'on dilue la solution : *il faut toujours, lorsqu'on veut caractériser une espèce chimique par la valeur de son pouvoir rotatoire, indiquer dans quel dissolvant, sous quelle concentration et à quelle température on l'a mesuré; il faut toujours, lorsqu'on veut faire un dosage polarimétrique de précision, utiliser la valeur du pouvoir rotatoire spécifique qui correspond précisément à la concentration pour laquelle on a fait la mesure de la rotation.*

On a souvent cherché à représenter les résultats obtenus par des formules empiriques donnant, pour un solvant déterminé, l'expression du pouvoir rotatoire spécifique en fonction du titre p de la solution. On obtient presque toujours une représentation satisfaisante par une formule à trois termes :

$$[\alpha] = a + b\, p + c\, p^2,$$

et l'on peut souvent se contenter d'une formule à deux termes :

$$[\alpha] = a + b\, p.$$

Il ne saurait être question de reproduire ici les formules empiriques qui représentent les très nombreuses mesures qui ont été faites sur un très grand nombre de corps. Nous citerons seulement, à cause de leur importance au point de vue des applications pratiques, les mesures qui ont été faites sur les solutions de *sucre de canne* [**300** à **303**] : on admet en général qu'elles sont bien représentées, depuis les titres les plus faibles jusqu'aux solutions très concentrées (p = 0,69), par la formule de Tollens :

$$[\alpha]_{D, 20°} = 66{,}386 + 1{,}5035\, p - 3{,}986\, p^2.$$

Les solutions employées dans la pratique des dosages polarimétriques ont généralement des titres compris entre p = 0,10 et p = 0,30; entre ces limites, le pouvoir rotatoire passe par un maximum égal à 66°,528 pour p = 0,1886; il prend aux extrémités de cet intervalle les valeurs 66°,50 pour p = 0,10 et 66°,48 pour p = 0,30. On voit qu'en prenant la valeur moyenne $[\alpha]$ = 66°,5 on ne commet pas d'erreur supérieure à 1/3000, et qu'*il n'y a lieu de faire la correction d'écart à la loi de Biot que pour des mesures exceptionnellement précises.* Il convient d'ailleurs de noter que *cette correction n'a de sens que pour des solutions pures* : l'addition à une solution de sucre de substances étrangères inactives — acides, bases, sels ou non électrolytes — peut provoquer des variations du pouvoir rotatoire spécifique qui, dans certains cas, atteignent ou dépassent 1 % [**303** à **305**].

La substance pure correspond au titre p = 1 : si les formules empi-

riques étaient valables jusque-là, elles donneraient pour $p = 1$ *le pouvoir rotatoire spécifique vrai* de cette substance. On facilite cette extrapolation en introduisant dans les formules, au lieu du titre p en substance active, le titre $q = 1 - p$ en dissolvant; le pouvoir rotatoire spécifique vrai correspond alors à $q = 0$, et est donné par le coefficient A de la formule empirique :

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2.$$

Dans le cas des substances actives liquides, telles que l'*essence de térébenthine*, les mesures peuvent être faites sur des solutions de titre q en dissolvant très faible, et le coefficient A de la formule empirique qui les représente est bien toujours égal au pouvoir rotatoire spécifique de la substance active pure. Mais, dans le cas de substances solides, telles que le *camphre*, la valeur maximum de q que l'on peut atteindre dans les mesures est encore très loin de l'unité, et l'extrapolation n'a pas grand sens : il n'est donc pas surprenant que les valeurs obtenues pour A, pour une même substance dissoute dans différents solvants, présentent entre elles des différences encore notables.

112. Validité de la loi de Biot. — Les nombres que nous avons donnés dans le paragraphe précédent montrent que, dans le cas des solutions de sucre, la loi de Biot est à très peu près exacte. Il en est de même dans un certain nombre d'autres cas, par exemple pour des solutions d'essences de térébenthine dans le pétrole ou l'éther, pour des mélanges d'essences de térébenthine et d'huiles actives [**306**]. On peut chercher à expliquer ces écarts à l'aide des théories physiques qui interprètent les phénomènes de polarisation rotatoire à partir des principes fondamentaux de la théorie électromagnétique. La plus simple de ces théories est celle de Drude [**3**] (1) : elle arrive à la conclusion que la rotation doit être proportionnelle à la concentration. Mais on a fait remarquer qu'elle ne tient pas compte du fait que le champ électrique agissant effectivement sur une molécule active n'est pas le champ de l'onde électromagnétique qui se propage, mais ce champ complété par un terme (terme de Lorentz) proportionnel à la polarisation du milieu et représentant l'action des molécules voisines. Le terme de Lorentz a été introduit par Livens [**308**] dans la théorie de l'activité optique; on prévoit ainsi une variation du pouvoir rotatoire avec la concentration, mais la théorie établit, entre le pouvoir rotatoire et l'indice de réfraction, une relation qui est en contradiction grossière avec les résultats expérimentaux [**309, 310**]. Les théories analogues, proposées par Oseen et par Gans [**311** à **311**[2]], conduisent également, pour les variations du pouvoir

(1) On en trouvera un exposé assez complet dans ma Thèse [**307**].

rotatoire avec la concentration, à des résultats inacceptables [**312, 313, 313**^{bis}]. Aussi semble-t-il préférable de ne pas introduire le terme de Lorentz dans les théories de l'activité optique, et de s'en tenir, dans ces théories, aux termes qui conduisent à la loi de Biot; cette manière de voir est d'ailleurs entièrement justifiée par la théorie moléculaire récemment développée par de Mallemann [**314**].

En résumé, nous ne possédons pas, à l'heure actuelle, de théories capables d'expliquer quantitativement les écarts à la loi de Biot : *le mieux est donc d'admettre que cette loi est la loi réelle des phénomènes de polarisation rotatoire en solution, tout en reconnaissant qu'elle n'est qu'une loi approchée* (cf. § 149). Cela entraîne, au point de vue théorique, la nécessité de représenter les phénomènes par la théorie de Drude, les autres théories donnant des lois beaucoup plus écartées des résultats expérimentaux que la loi de Biot.

Mais il existe des cas où les écarts sont tellement considérables que la loi de Biot ne peut même pas être considérée comme une première approximation : le cas le plus célèbre est celui de l'acide tartrique, qui a été signalé par Biot lui-même [**315**] : c'est ainsi qu'à 20°C le pouvoir rotatoire pour la raie D, voisin de 15° pour les solutions étendues, n'est plus que de 6° environ pour une solution de titre $p = 50$, et même, pour les radiations violettes, les rotations, droites en solution étendue, deviennent gauches en solution concentrée.

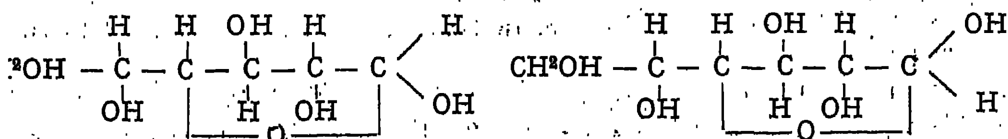
Nous n'en admettrons pas moins dans tous les cas la validité de la loi de Biot : mais elle ne saurait évidemment s'appliquer qu'à des molécules d'espèce bien déterminée, et toutes identiques entre elles. Dans la plupart des cas, nous ne savons pas comment se comportent les molécules dans une dissolution, et *il nous sera loisible d'imaginer qu'elles subissent des modifications telles que la solution contient en réalité un mélange de plusieurs corps actifs, en équilibre entre eux suivant des proportions qui varient avec la concentration et avec la température*. Comme nous l'avons déjà dit, le véritable procédé d'étude des mélanges est la mesure de la dispersion rotatoire : nous laisserons donc de côté l'étude des écarts à la loi de Biot, pour la reprendre après avoir étudié la dispersion rotatoire (§§ 149 à 154).

113. Mutarotation. — Nous venons d'admettre la possibilité de réactions chimiques s'effectuant au sein des solutions et en modifiant la rotation : cette possibilité est mise en évidence par les phénomènes de *mutarotation*. On dit qu'une solution présente un tel phénomène lorsque *la rotation qu'elle fournit varie, plus ou moins rapidement, en fonction du temps* : il doit toujours s'expliquer par une transformation chimique des molécules actives, soit qu'elles se combinent avec les molécules du dissolvant, soit qu'elles subissent des phénomènes de polymérisation, de dissociation,

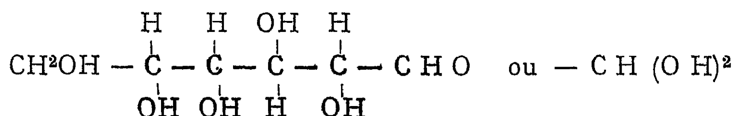
ou qu'il y ait transformation en une forme isomère. Tandis que les réactions envisagées à la fin du paragraphe précédent s'effectuent instantanément, celles que nous envisageons maintenant s'effectuent avec une vitesse relativement lente : la mesure de la rotation permet précisément de suivre la façon dont la réaction s'effectue, de déterminer sa vitesse, de chercher si elle atteint un équilibre chimique.

La mutarotation a été observée pour la première fois par Dubrunfaut **[296]** sur des solutions de glucose; elle est également présentée par un certain nombre d'autres sucres, ainsi que par leurs dérivés (glucosides). Lorsqu'on dissout dans l'eau à 20° C le glucose ordinaire, on obtient une solution dont le pouvoir rotatoire spécifique pour la raie D est $[\alpha] = 109°$: après 5 minutes, le pouvoir rotatoire n'est plus que 106°, puis il continue à diminuer, et, après 6 ou 7 heures, se fixe à la valeur $[\alpha] = 53°$. On avait d'abord interprété le phénomène en admettant l'existence de deux formes isomères, le glucose α, ou glucose ordinaire, de pouvoir rotatoire spécifique égal à 109°, et le glucose β, seul stable en solution, de pouvoir rotatoire spécifique égal à 53°. Plus tard, Tanret **[316]** isola, par cristallisation dans l'alcool, un troisième isomère, qu'il appela le glucose γ, dont les solutions donnent initialement un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha] = 20°$, et présentent aussi le phénomène de mutarotation : la rotation augmente progressivement, et le pouvoir rotatoire spécifique reprend au bout de quelques heures la valeur $[\alpha] = 53°$, ce que Tanret interpréta en admettant que le glucose γ, comme le glucose α, redonne en solution la forme β.

Aujourd'hui, on admet plutôt qu'il n'existe que deux formes distinctes de glucose, les formes α et β, de pouvoirs rotatoires spécifiques 109° et 20°, qui correspondent aux modifications α et γ de Tanret. Les deux molécules sont susceptibles de se transformer l'une dans l'autre en solution, jusqu'à ce qu'on atteigne un certain état d'équilibre, pour lequel le rapport des concentrations est 1,7 et le pouvoir rotatoire spécifique apparent 53° : c'est ce mélange en équilibre qui constitue l'état stable du glucose en solution, et que l'on considérait autrefois comme un composé défini. La transformation consisterait sans doute en un réarrangement stéréoisomérique des liaisons du dernier atome de carbone, les *d*- glucoses α et β étant représentés respectivement par les formules (cf. § 124) :



le passage de l'un à l'autre stéréoisomère s'effectue sans doute par la formation et la destruction de la forme aldéhydique **[317]** :



dans laquelle le dernier atome de carbone n'est plus asymétrique (cf. § 121).

114. Vitesses de réaction. — Cette hypothèse d'une isomérie des formes α et β est confirmée, non seulement par les mesures cryométriques qui montrent que le nombre de molécules en solution n'est pas modifié par la transformation, mais encore par l'étude des vitesses de transformation. Ces vitesses peuvent, en effet, être déduites de la mesure des rotations aux différents instants de la réaction : on a ainsi trouvé [**318** à **321**] qu'elles satisfont à la loi des réactions monomoléculaires. Les rotations, et par suite les concentrations, varient suivant une fonction exponentielle du temps : au bout d'un temps t, la rotation α diffère de la rotation finale α_l d'une quantité de la forme :

$$\alpha - \alpha_l = A e^{-kt},$$

de sorte que la mesure des rotations α_1 et α_2 aux instants t_1 et t_2 permet de caractériser la vitesse de transformation par la constante :

$$C = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{\alpha_1 - \alpha_l}{\alpha_2 - \alpha_l}.$$

Pour le glucose, la constante C est égale, à 20°5 C, à 0,0066 d'après Lévy [**320**]; elle dépend peu de la concentration, mais augmente rapidement avec la température. Il est évidemment impossible, à cause du temps que nécessitent les diverses opérations, de déterminer expérimentalement la rotation à l'instant $t = 0$, c'est-à-dire de mesurer directement le pouvoir rotatoire de l'un ou l'autre des glucoses α et β. Mais la détermination de la constante de vitesse C permet précisément de calculer cette rotation à partir des mesures effectivement réalisées : c'est pourquoi les nombres admis aujourd'hui pour le pouvoir rotatoire des deux variétés, 109° et 20°, sont tous deux plus éloignés de la valeur finale que les nombres 105° et 22°,5 donnés par Tanret. Il est d'ailleurs probable que la loi des vitesses est un peu différente dans la phase initiale de la réaction, ce qui s'interprète aisément par l'hypothèse de la formation d'un produit intermédiaire [**321**[1] à **321**[3]].

La vitesse de réaction est modifiée par la présence de substances étrangères dans la solution : dès 1855, Erdmann [**322**] constata qu'elle était augmentée par l'addition d'acides. Il est impossible de citer ici les innombrables travaux qui ont étudié l'action accélératrice des acides, des bases et de certains sels neutres, l'action retardatrice d'autres sels neutres

et de diverses substances organiques : on en trouvera des exemples, ainsi qu'un essai d'interprétation théorique, dans un travail assez récent de Kuhn et Jacob [**323**]. Mais nous insisterons sur le fait qu'il suffit de quantités très faibles de substances étrangères pour produire une variation de vitesse notable; pour les alcalis, Colin et Mlle Chaudun [**324**] ont montré que la solution alcaline ajoutée doit contenir moins de 1/10000 de molécule-gramme par litre pour cesser d'exercer une action mesurable.

Il nous est également impossible de passer en revue les nombreux cas de mutarotation connus pour des substances appartenant à des groupes chimiques très divers : il faudrait pour cela un véritable traité de chimie des substances optiquement actives. Ce que nous avons dit à propos du glucose suffit à montrer l'importance de ces phénomènes; l'existence de la mutarotation a permis de découvrir un certain nombre de réactions lentes qu'on n'aurait jamais soupçonnées sans elle et de déterminer les constantes d'équilibre et les vitesses de transformation qui leur correspondent : son étude a ainsi joué un rôle fondamental dans l'établissement expérimental des lois de la Mécanique chimique des solutions.

CHAPITRE VIII

ACTIVITÉ OPTIQUE ET CONSTITUTION DE LA MOLÉCULE

I. *DISSYMÉTRIE MOLÉCULAIRE ET RACÉMIE*

115. Les antipodes optiques. — L'un des faits les plus importants de l'étude des substances actives a été la découverte par Pasteur, en 1848 [**325**], de l'*acide tartrique gauche* : jusque-là, on ne connaissait comme acide tartrique actif que l'acide droit naturel; Pasteur montra qu'il existait un second acide tartrique, ayant, sauf quelques restrictions que nous préciserons plus loin, les mêmes propriétés physiques et chimiques que l'acide naturel, ayant en particulier le même pouvoir rotatoire, mais en sens inverse. Les deux acides tartriques droit et gauche constituent ce que nous avons appelé des *inverses optiques* ou des *antipodes optiques* (§ 101) : les travaux de Pasteur et de nombreux autres savants en ont multiplié le nombre; nous connaissons aujourd'hui les deux antipodes de la plupart des substances actives, et rien ne nous empêche d'admettre que *toute substance active peut ou pourra être obtenue sous les deux formes inverses optiques l'une de l'autre.*

Les deux antipodes d'une même substance ont, en dehors du pouvoir rotatoire, des propriétés physiques identiques : même densité, mêmes températures de fusion et d'ébullition, mêmes solubilités dans les dissolvants inactifs, même conductibilité électrique en solution, même indice de réfraction, même spectre d'absorption en lumière naturelle (cf. § 139). Ils cristallisent avec la même quantité d'eau de cristallisation, en donnant des cristaux qui appartiennent au même système, qui présentent les mêmes faces principales (cf. § 116), qui possèdent la même biréfringence, qui donnent les mêmes figures à l'analyse rœntgenographique. Enfin, tout au moins vis-à-vis des substances inactives (cf. § 119), ils ont des propriétés chimiques identiques, donnant les mêmes réactions, avec les mêmes dégagements de chaleur et les mêmes vitesses, et fournissant des produits de réaction qui sont eux-mêmes des antipodes optiques.

Dès ses premiers travaux, Pasteur indiqua que les deux milieux qui produisent les actions inverses sur la lumière polarisée ne devaient présenter entre eux d'autre différence que « la symétrie de position de l'image dans un miroir à la réalité qui la produit » : leur activité tient à ce que cette différence est réelle, c'est-à-dire à ce que l'image spéculaire n'est pas super-

posable à l'objet. Dans une solution ou dans un liquide, il ne peut pas y avoir de dissymétrie dans l'arrangement des molécules, constamment en mouvement, dans toutes les directions possibles, les unes par rapport aux autres. La dissymétrie, dont l'existence est nécessaire pour expliquer la non superposabilité de l'image et de l'objet, doit donc se trouver dans la constitution même de la molécule active, dans l'arrangement des atomes à l'intérieur de cette molécule : d'où le nom de **dissymétrie moléculaire** que lui a donné Pasteur et le nom de **polarisation rotatoire moléculaire** donné aux phénomènes présentés par les fluides isotropes. Les conclusions de Pasteur peuvent être résumées par la **loi de Pasteur:**

Quand l'arrangement des atomes dans une molécule est tel que la molécule n'est pas superposable à son image dans une glace, la substance correspondante peut exister sous deux formes différentes, douées de pouvoir rotatoire, et inverses optiques l'une de l'autre.

Nous verrons dans la seconde partie de ce chapitre quels sont les types d'arrangement que l'on envisage aujourd'hui comme possibles pour les atomes des molécules dissymétriques; rappelons seulement ici les configurations géométriques d'une hélice et d'un tétraèdre irrégulier que Pasteur donnait comme exemples de dissymétrie : les figures 175 et 176, ou des

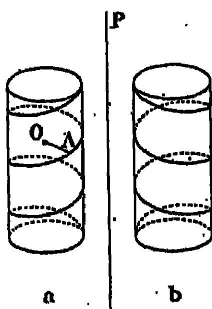


Fig. 175.

modèles à trois dimensions qu'on construira d'après ces figures, montrent immédiatement qu'un de ces modèles (175 a ou 176 a) n'est pas superpo-

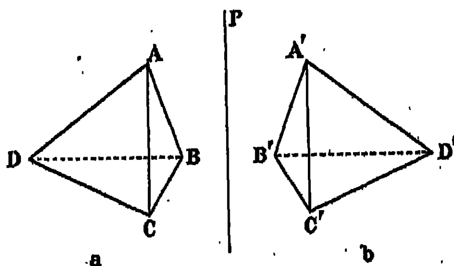


Fig. 176.

sable à celui qu'on obtient (175 b ou 176 b) en prenant son symétrique par rapport à un plan P. Il est évident que tous les arrangements dissymétriques que l'on peut imaginer ont la propriété commune de *ne présenter aucun plan de symétrie* : car, s'ils présentaient un plan de symétrie P, ils seraient par définition superposables à leur image dans le miroir plan P. *Ils ne peuvent non plus présenter aucun centre de symétrie* : car le symétrique A'' d'un point A par rapport à un plan P (fig. 177) se déduit de son symétrique

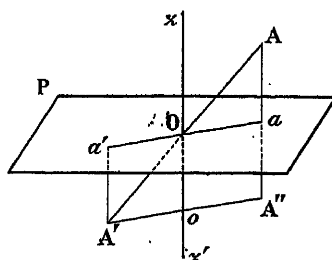


Fig. 177.

A' par rapport à un point O de ce plan par une rotation de 180° autour de l'axe Oz normal au plan P : les deux figures (A') et (A'') symétriques d'une même figure (A) par rapport à O et à P sont nécessairement superposables et, si (A) était superposable à (A'), il serait aussi superposable à (A''). Par contre, *les molécules douées de pouvoir rotatoire peuvent présenter des axes de symétrie* : tous les rayons tels que O A de l'hélice de la figure 175 a sont des axes de symétrie binaire, car une rotation de 180° autour de O A ramène l'hélice à coïncider avec elle-même; de même, le trièdre trirectangle O x y z (fig. 178 a) présente un axe de symétrie ternaire, qui est la diagonale O A du cube dont les arêtes sont Ox, Oy, Oz, et il n'est pourtant pas superposable au trièdre symétrique O'$x'y'z'$ (fig. 178 b).

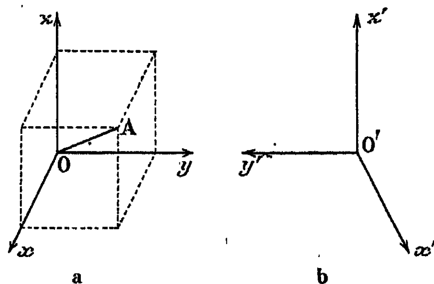


Fig. 178.

116. Dissymétrie moléculaire et dissymétrie cristalline. — Nous avons dit tout à l'heure que les deux inverses optiques cristallisent sous des for-

mes identiques : en réalité, il n'en est ainsi que lorsque ces formes sont holoèdres, c'est-à-dire présentent toutes les faces qu'on peut déduire de l'une d'entre elles par l'application des éléments de symétrie qui caractérisent la classe à laquelle appartient le cristal. Mais il arrive souvent que les cristaux des substances actives présentent l'*hémiédrie holoaxe* : un certain groupe de faces n'apparaît pas en entier, mais il n'en apparaît que la moitié, constituée par toutes les faces qui peuvent se déduire de l'une d'entre elles par symétrie par rapport aux différents axes de symétrie. Le cristal ne possède plus alors ni plans ni centres de symétrie : sa forme présente la même dissymétrie que la molécule active, et n'est plus superposable à son image dans une glace; on dit encore qu'il est *énantiomorphe.* L'expérience *montre alors que les deux inverses optiques cristallisent précisément sous les deux formes non superposables correspondant à la présence de l'une ou l'autre des deux séries de faces hémiédriques*, que les cristaux de la substance droite sont l'image dans une glace des cristaux de la substance gauche.

C'est précisément l'existence de l'hémiédrie dissymétrique dans les cristaux des *tartrates doubles de sodium et d'ammonium* qui a permis à Pasteur de séparer les deux antipodes de ce sel, et de préparer l'acide tartrique gauche (cf. § 118). Après avoir observé l'hémiédrie d'un grand nombre de substances actives, Pasteur [**10**] a cru pouvoir affirmer que la dissymétrie de la molécule se traduisait toujours par une dissymétrie du cristal manifestée par l'hémiédrie holoaxe : pour lui, si une substance active était obtenue sous forme de cristaux holoèdres, c'est que les conditions de cristallisation n'avaient pas permis l'apparition des faces hémièdres, et il devait toujours être possible de les faire apparaître par une modification convenable de ces conditions.

Après la mort de Pasteur, ses idées ont été discutées dans un grand nombre de mémoires, dont on trouvera un résumé dans un livre récent de Jaeger [**14**, p. 321 et suivantes] : dans un grand nombre de cas, il y a certainement parallélisme entre la dissymétrie moléculaire et l'hémiédrie des cristaux, manifestée soit par les faces hémièdres, soit par la dissymétrie des figures de corrosion. Mais on a également trouvé quelques substances actives dans les cristaux desquelles les faces et les figures de corrosion sont caractéristiques de la symétrie holoédrique [**326, 327**], d'autres dans lesquelles la dissymétrie est extrêmement faible. Duffour [**328**] a même signalé que le même antipode optique — lévogyre — de l'*acide abiétique* pouvait être obtenu en cristaux présentant l'une ou l'autre des dispositions inverses des faces hémièdres. Il semble bien que l'on doive admettre que *la loi cristallographique de Pasteur, vraie dans la plupart des cas, peut souffrir des exceptions.*

Pasteur lui-même en a donné la raison [**329**]; le pouvoir rotatoire traduit la dissymétrie de la molécule, mais le réseau cristallin est nécessaire-

ment holoédrique; la structure du cristal n'offre par elle-même aucune dissymétrie, et il ne paraît pas nécessaire que la dissymétrie des éléments constitutifs d'un arrangement cristallin symétrique se traduise par une dissymétrie des faces. D'après Jaeger [**330**], l'hémiédrie cristallographique n'apparaîtrait pas lorsque la molécule constituante est formée d'atomes identiques rangés dissymétriquement dans l'espace, mais serait liée surtout à des différences chimiques entre les atomes ou les radicaux qui constituent la molécule dissymétrique.

Signalons encore que l'absence de centre et de plans de symétrie dans le cristal peut se manifester par l'existence de la *pyroélectricité*, comme l'a signalé Pasteur à propos de l'acide tartrique [**331**], et de la *piézoélectricité*, comme l'a montré Lucas dans l'étude de plus de 30 combinaisons actives, dont beaucoup ne présentent ni faces hémièdres ni figures de corrosion dissymétriques [**332**].

117. Les racémiques. — Lorsqu'on dissout, dans une même solution, des quantités égales de deux antipodes optiques, on obtient naturellement une solution inactive; si on la fait cristalliser, le mélange se comporte généralement comme une espèce chimique pure, isomère des espèces actives dont on est parti; c'est cette nouvelle forme, qui n'est pas douée de pouvoir rotatoire, qu'on appelle un *racémique*.

La quantité d'eau de cristallisation et la forme cristalline du racémique ne sont en général pas les mêmes que celles des deux substances actives : c'est ainsi que l'acide tartrique droit ou gauche cristallise, sans eau de cristallisation, dans le système monoclinique, tandis que l'acide racémique cristallise avec une molécule d'eau de cristallisation ($C^4H^6O^6 + H^2O$) dans le système triclinique. Bien entendu, les racémiques, ne présentant pas la dissymétrie moléculaire, ne présentent pas l'hémiédrie cristallographique. On trouve également souvent entre les cristaux du racémique et ceux des corps actifs des différences de densité, de température de fusion, de solubilité, qui peuvent d'ailleurs se présenter dans un sens ou dans l'autre. Ces différences semblent indiquer que les racémiques seraient souvent de véritables combinaisons entre les deux inverses optiques [**333**], plus ou moins analogues à des sels doubles; il faut pourtant noter que, dans certains cas, les différences sont assez faibles pour qu'on doive plutôt les considérer comme de simples mélanges, analogues aux cristaux mixtes fournis par des sels isomorphes : de tels cristaux sont quelquefois appelés *pseudo-racémiques* [**334, 335**]. Des cristaux mixtes peuvent d'ailleurs quelquefois être fournis par deux substances, l'une droite et l'autre gauche, qui ne sont pas des inverses optiques : c'est ainsi qu'Haller [**336**] a obtenu des cristaux mixtes de *bornéol* droit et d'*isobornéol* gauche, contenant autant de molécules droites que de molécules gauches; de tels cristaux donnent des solu-

ions actives, si du moins les deux substances ont des pouvoirs rotatoires lifférents : on les appelle dès *racémiques actifs* [**337** à **339**].

On s'est souvent demandé si les racémiques existaient en solution : lans tous les cas étudiés, les mesures cryoscopiques [**333**, **340**, **341**] ont oujours donné les mêmes poids moléculaires pour les racémiques que pour es substances actives; il y a également identité des densités des solutions **343**], de leur conductibilité [**342**], de leur rotation magnétique [**343**], de eur spectre d'absorption [**344**, **345**]. Il paraît donc certain, sauf peut-être our certaines solutions concentrées de tartrates complexes [**399**], que les racémiques n'ont pas d'existence en solution, la dissolution ayant toujours pour ffet de les dissocier en leurs deux composants. C'est également la conclu- ion à laquelle est arrivé Darmois par des mesures de pouvoirs rotatoires de olutions contenant des mélanges d'acide tartrique droit et d'acide racémique **346**]; la dispersion rotatoire de ces solutions est fonction de la concentra- ion, et sa mesure montre que la concentration en acide droit correspond ien à la valeur calculée en admettant la dissociation totale du racémique.

Les résultats sont analogues lorsqu'on mélange les deux antipodes 'une substance active liquide : il peut arriver, si le point de fusion du racé- ique est supérieur à la température à laquelle on opère, que le mélange rovoque immédiatement la cristallisation du racémique [**347**], qui se com- orte alors comme une véritable combinaison. Mais, lorsque le mélange reste quide, les densités, les tensions superficielles, les points d'ébullition res- ent les mêmes que pour les corps actifs, et l'on est amené à conclure que le acémique est un simple mélange, sans association entre les molécules in- erses [**348** à **350**]. Signalons toutefois que Dupont et Desalbrès [**351**] ont ussi à séparer par distillation, avec des appareils particulièrement puis- nts, le *pinène* actif de son mélange avec son inverse optique; ils ne pen- nt toutefois pas qu'on puisse en déduire qu'il y ait là autre chose qu'un mple mélange : nous connaissons encore trop peu de chose sur les asso- ations moléculaires qui se produisent dans les liquides, même les plus mples, pour savoir comment interpréter les phénomènes qu'ils ont obser- és. Ajoutons enfin que, lorsqu'on a pu mesurer les densités de vapeur, mme c'est le cas par exemple pour le *d-tartrate* et le *racémate d'éthyle* [**352**], n a trouvé la même valeur dans les deux cas.

En résumé, *les racémiques semblent bien n'être que de simples mélanges l'état fluide ou à l'état dissous, et ce n'est qu'à l'état cristallisé qu'ils peuvent pparaître comme des combinaisons.* Encore faut-il ajouter que les concep- ons modernes de la structure cristalline enlèvent beaucoup de sa signi- cation à cette conclusion ; les particularités du cristal racémique tiennent eut-être simplement à ce que les molécules droites et gauches s'y dispo- nt suivant une alternance régulière [**353**], créant ainsi une symétrie dif- rente de celle de l'empilement de molécules de même sens; dans cette

hypothèse, rien n'autorise à dire qu'il y ait association entre des molécules particulières; il est même possible que la cristallographie abandonne un jour complètement la notion de molécule pour n'envisager que l'arrangement des atomes constituants, qui sera naturellement différent dans le racémique et dans le cristal du corps actif.

118. Dédoublement des racémiques par cristallisation. — La première séparation d'un racémique en ses deux constituants a été réalisée par Pasteur. On avait obtenu, dans certaines fabriques d'acide tartrique, un corps inactif, que l'on appelait l'*acide racémique*, et que l'on considérait comme un isomère de l'acide tartrique, sans qu'on ait pu préciser quel rapport existait entre les deux molécules. En faisant cristalliser le sel double de sodium et d'ammonium de l'acide racémique, Pasteur observa que les cristaux obtenus présentaient des facettes hémiédriques, et que les uns les présentaient à droite, tandis que les autres les présentaient à gauche : il sépara soigneusement les cristaux des deux types et trouva que les cristaux hémièdres à droite donnaient des solutions dextrogyres, et étaient identiques au sel de l'acide tartrique droit ordinaire, tandis que les cristaux hémièdres à gauche donnaient des solutions lévogyres et permettaient de préparer l'acide tartrique gauche.

De telles séparations n'ont pu être réalisées que dans des cas assez rares : *il faut que, à la température à laquelle s'effectue la cristallisation, le mélange des composants soit moins soluble que le composé racémique.* Cette condition peut n'être remplie que pour certaines températures : c'est ainsi que, dans la cristallisation du racémate de sodium et d'ammonium, on obtient un mélange des cristaux des deux tartrates si la cristallisation s'effectue au-dessous de 27° C, des cristaux du racémate double si elle se fait entre 27° et 36° C, et un mélange de cristaux de racémate de sodium et de racémate d'ammonium si elle se fait au-dessus de 36° C [**354, 355**]. Van't Hoff a démontré [**356, 357**] que *ces phénomènes sont tout à fait analogues à ceux de la formation et de la décomposition des sels doubles* : il existe une température de transition, pour laquelle il peut y avoir équilibre entre la solution saturée, les cristaux du racémique et le mélange des cristaux des deux composants actifs, et qui représente soit la température maximum, soit la température minimum de celles pour lesquelles le mélange des composés actifs peut être en équilibre stable avec la solution; les graphiques de solubilité correspondants ont été donnés par Bakhuis Roozeboom [**358**].

Des points de transition analogues ont été observés lors de la fusion de certains racémiques [**358**bis] : ils correspondent alors à l'équilibre entre les cristaux de racémique, les cristaux de l'un des corps actifs, et le liquide résultant de leur fusion.

La séparation peut être obtenue de façon plus commode par un arti-

fice dû à Gernez [**359**] : dans une solution sursaturée par rapport au mélange des composants actifs, on introduit un petit cristal d'un de ces composants : si l'on a mis un cristal droit par exemple, l'excès du corps dissous est entièrement précipité sous forme de cristaux droits, la totalité du composant gauche restant en solution. L'amorçage peut également être fait avec un cristal d'une substance isomorphe.

Il semble d'ailleurs qu'il *suffit qu'il y ait, lors de la cristallisation de la liqueur sursaturée, une cause de dissymétrie quelconque pour que la cristallisation ne porte que sur un des deux antipodes.* Ainsi, d'après Ostromislensky [**360**], l'introduction d'un cristal de *glycocolle* $CH^2(NH^2)$-COOH dans une solution inactive d'*asparagine* produit assez souvent le dépôt d'un seul composant, bien que le glycocolle ne possède pas le pouvoir rotatoire : mais ses cristaux présentent l'hémiédrie non superposable. Kipping et Pope [**361**] ont obtenu le dépôt d'un seul des composants du *tartrate double de sodium et d'ammonium* en laissant cristalliser lentement une solution du racémate presque saturée de glucose ou de lévulose. De même Werner [**362**] a pu dédoubler certains complexes actifs inorganiques en partant d'une solution contenant un petit excès de l'un des deux antipodes et la précipitant par l'alcool : le précipité est constitué uniquement par l'antipode en excès; il obtient le même résultat en dissolvant préalablement dans la solution inactive une petite quantité de l'un des antipodes d'un corps isomorphe. Ces expériences se rattachent certainement à celles de Gernez : mais nous ignorons la façon dont s'y forme le germe et le mécanisme de son action.

119. Dédoublement des racémiques par combinaison avec des substances actives. — La méthode précédente n'est applicable qu'exceptionnellement : celle que nous allons exposer maintenant, et qui est due aussi à Pasteur [**363**], est de beaucoup plus importante au point de vue pratique. Lorsqu'on combine deux antipodes optiques A_l et A_d avec une même substance inactive B, on obtient deux molécules A_lB et A_dB qui sont l'image dans une glace l'une de l'autre, qui sont donc deux antipodes optiques et présentent les mêmes propriétés physiques; *avec une substance active* B_d *au contraire, on obtient deux molécules* $A_l B_d$ et $A_d B_d$ *qui ne sont pas deux antipodes optiques*, car l'antipode de $A_l B_d$ est $A_d B_l$, qui n'est pas superposable à $A_d B_d$, puisque B_l et B_d ne le sont pas. *Les deux corps* $A_l B_d$ et $A_d B_d$ *peuvent donc avoir des propriétés physiques et chimiques nettement différentes, et leur séparation est en général facile.* C'est ainsi que le *tartrate gauche de cinchonicine* est moins soluble dans l'eau que le tartrate droit; si, à partir de l'acide racémique, qui n'est pas dédoublable directement, on prépare une solution de *racémate de cinchonicine* et qu'on la fasse cristalliser, les premiers cristaux qui se forment sont des cristaux de tartrate gauche : il est ainsi facile d'isoler ce tartrate gauche; en le dissolvant dans l'eau, le

précipitant par la chaux et traitant par l'acide sulfurique le tartrate de chaux obtenu, on revient à l'acide tartrique.

L'emploi de cette méthode, sous la forme même indiquée par Pasteur, ou sous une forme un peu différente indiquée par Pope et Peachey [**364**], a permis de dédoubler de nombreux racémiques acides, par action d'une base active (strychnine, brucine, quinine, α-phényléthylamine, etc.), ou basiques, par l'action d'un acide actif (acides tartrique, malique, camphre-sulfoniques, etc.) : la principale difficulté à surmonter est de trouver une combinaison dont les conditions de solubilité soient favorables à la séparation. Il peut aussi arriver que le corps actif B_d paraisse se combiner avec le racémique tout entier A_lA_d, et qu'on obtienne des cristaux d'un *racémique partiel* $A_lB_d - A_dB_d$: le premier exemple qui en ait été donné est celui du *racémate de strychnine*, découvert par Ladenburg [**365**]. Un tel corps peut être considéré comme un sel double et les conditions de dédoublement sont analogues à celles des racémiques ordinaires [**358, 366**] : c'est ainsi que le racémate de strychnine se décompose, au-dessus de 30°C, en tartrates droit et gauche de strychnine.

On peut également rattacher à la méthode de Pasteur la méthode fondée sur l'*existence d'une différence de vitesse de réaction dans la formation ou la décomposition des composés des types* $A_l\,B_d$ *et* $A_d\,B_d$: les premiers résultats positifs à ce point de vue ont été obtenus en 1899 par Marckwald et Mac Kenzie [**367**], dans l'étude de l'éthérification des *acides phénylglycoliques* par le menthol gauche : la vitesse d'éthérification de l'acide gauche est inférieure à celle de l'acide droit, de sorte que, si l'on arrête avant qu'elle soit complète la réaction d'éthérification de l'acide racémique, l'acide en excès est lévogyre. Il est à remarquer que la différence porte ici sur les vitesses de réaction, et non sur les constantes d'équilibre, ce qui exige que l'éther formé avec l'acide gauche ait aussi une vitesse de saponification inférieure à celle de son antipode optique; lorsqu'on saponifie partiellement l'éther racémique, on obtient, en effet, un acide dextrogyre. Citons encore comme autre exemple l'action de la chaleur sur le sel de brucine de l'acide phénylglycolique racémique : les transformations sont telles que, après avoir chauffé le sel à 150°C pendant 10 heures, on peut, par action de l'acide sulfurique sur la masse fondue redissoute dans l'eau et extraction à l'éther, obtenir un produit dextrogyre [**368**].

Les différences de vitesse de réaction peuvent être produites par l'action catalytique d'un produit actif, c'est-à-dire porter sur des réactions intermédiaires et des produits des types $A_l\,B_d$ *et* $A_d\,B_d$ *qu'on n'a pas à isoler.* C'est ainsi que la décomposition spontanée *des acides campho-carboxyliques* en camphre et gaz carbonique est nettement accélérée par les bases; une base inactive, telle que l'aniline, accélère également les décompositions des deux antipodes optiques, tandis qu'une base active les catalyse à des

degrés différents : l'addition à la solution de nicotine lévogyre rend la vitesse de décomposition de l'acide dextrogyre supérieure de 8 à 17 % à celle de l'acide lévogyre [**369**]. De même, dans la préparation classique de l'*acide phénylglycolique* par fixation d'acide cyanhydrique sur la benzaldéhyde, on obtient normalement un acide inactif (racémique); en catalysant la réaction par la *quinine* lévogyre, on obtient un acide dextrogyre; en catalysant par la *quinidine* dextrogyre, on obtient un acide lévogyre [**370**].

120. Dédoublement des racémiques à l'aide d'organismes vivants. — La troisième méthode de dédoublement, trouvée, comme les deux autres, par Pasteur, est fondée sur l'action d'organismes vivants tels que les bactéries, les moisissures et les levures. Pasteur [**371**], ayant fait vivre une culture de penicillium glaucum sur une solution d'acide racémique, constata que la solution devenait graduellement lévogyre : la moisissure choisit pour sa nourriture l'acide tartrique droit, et laisse l'acide gauche inaltéré. De nombreux phénomènes du même type ont été observés par Fischer au cours de ses travaux sur la fermentation sélective des sucres sous l'action des moisissures [**372**].

Il est remarquable que la plupart des substances actives naturelles ne se trouvent dans les organismes végétaux ou animaux que sous la forme d'un seul de leurs inverses optiques, tandis que la synthèse artificielle les donne sous la forme de leur racémique (§ 123). Pasteur en concluait que les *phénomènes vitaux sont caractérisés par l'existence de forces dissymétriques entraînant la dissymétrie des produits élaborés dans la cellule vivante.* Il est alors tout naturel d'attribuer à la dissymétrie de cette cellule les différences d'action des êtres vivants sur les deux inverses optiques. Cette différence n'est d'ailleurs pas le privilège des êtres inférieurs : les inverses optiques peuvent avoir des actions physiologiques différentes même sur les animaux supérieurs et sur l'homme. C'est ainsi que l'*asparagine* droite a une saveur sucrée, tandis que la gauche est insipide [**373**]; que l'*acide tartrique* gauche en injections péritonéales est deux fois plus toxique que l'acide droit [**374**]; que le *camphre* gauche est treize fois plus toxique que le camphre droit pour les chiens et les lapins [**375**]; que l'inverse de l'*atropine* naturelle ne dilate pas la pupille; que les *limonènes* droit et gauche présentent des odeurs nettement différentes.

Les *fermentations sélectives peuvent également être produites par des ferments non vivants — les enzymes —* extraits des cellules vivantes. Tandis que Fischer indique que l'action de l'*émulsine* ou de l'*invertine* sur les *glucosides* est entièrement sélective, d'autres auteurs pensent qu'il s'agit simplement d'une différence dans les vitesses d'attaque : c'est ainsi que Dakin [**376**] trouve que la *lipase* (extraite du foie) hydrolyse les deux anti-

podes optiques des éthers de certains acides actifs avec des vitesses différant de 50 à 130 %. On a, dans un certain nombre de cas, mis en évidence *une analogie remarquable entre l'action des enzymes et des ferments et celle des catalyseurs beaucoup plus simples*, comme la quinine ou la quinidine, dont nous avons parlé au paragraphe précédent : les progrès de la chimie biologique permettront peut-être dans l'avenir de ramener les phénomènes produits par les organismes vivants aux phénomènes purement chimiques où la vie n'intervient pas ; mais il faut bien reconnaître qu'il n'y a là à l'heure actuelle qu'une espérance.

121. Racémisation. — Jusqu'ici, nous avons parlé de la formation d'un racémique à partir de ses deux composants, et du dédoublement du racémique : mais nous avons supposé qu'au cours de ces réactions chacune des molécules constituantes gardait son caractère particulier, droit ou gauche, de dissymétrie. Nous allons étudier maintenant des cas de transformation de ces deux molécules l'une dans l'autre.

Cette transformation a été observée pour la première fois par Pasteur [**377**] : en chauffant pendant 5 ou 6 heures le *tartrate de cinchonine* à 170°C, on obtient une masse résineuse noire d'où l'on peut extraire de l'acide racémique. La cinchonine ne joue d'ailleurs dans cette réaction aucun rôle essentiel : Jungfleisch [**378**] a obtenu la racémisation presque complète en chauffant 30 heures à 175° C 30 g d'acide tartrique avec 3 ou 4 cm^3 d'eau, et a montré qu'il suffisait de chauffer à 140° C si on opère en présence d'un peu de tartrate d'aluminium. Dans d'autres cas, la racémisation s'effectue, plus ou moins lentement, dès la température ordinaire, et la marche de la transformation est facile à suivre par des mesures de pouvoir rotatoire : c'est ce qu'ont fait par exemple Walden [**379**] pour les éthers de l'*acide bromosuccinique*, Gadamer [**380**] pour la *scopolamine* et l'*hyoscyamine*.

Au point de vue physico-chimique, les réactions de racémisation sont entièrement comparables aux autres cas d'équilibre thermique [**381**]. Les deux antipodes peuvent se transformer l'un dans l'autre par la réaction réversible $d \rightleftarrows l$ et, la réaction étant monomoléculaire, les vitesses de transformation sont proportionnelles aux concentrations. Si la concentration totale est c, et si les concentrations des deux antipodes à l'instant t sont $c\,x$ et $c\,(1 - x)$, on a :

$$c \frac{dx}{dt} = k\,c\,(1 - x) - k\,c\,x,$$

d'où l'on tire, en supposant que pour $t = 0$ on ait $x = 0$:

$$x = \frac{1}{2}(1 - e^{-2kt}),$$

relation qui montre que l'équilibre n'est atteint que lorsque la racémisation est totale.

La vitesse de racémisation peut d'ailleurs être notablement modifiée par la présence de substances étrangères, comme dans l'exemple cité tout à l'heure de l'action du tartrate d'aluminium sur l'acide tartrique; elle dépend aussi notablement de l'influence du solvant. *La racémisation s'observe souvent au cours des réactions chimiques* : c'est ainsi que Kékulé [**382**] a observé que l'on obtient un acide racémique lorsque, par action de l'acide bromhydrique, on substitue un atome de brome à l'oxhydrile lié au carbone asymétrique (*C) de l'*acide malique* CO^2H-*CHOH-CH^2-CO^2H; Walden [**383**] a d'ailleurs montré que, si la substitution de l'halogène est faite à température assez basse, au-dessous de 62°C, on obtient un dérivé actif, de sorte que la racémisation peut encore ici être rapportée à l'action de la chaleur.

On n'a guère donné jusqu'ici d'interprétation satisfaisante de ces phénomènes. On a souvent admis qu'ils étaient simplement dus à l'augmentation de l'agitation thermique des atomes ou des groupes d'atomes à l'intérieur de la molécule, mais il est difficile de comprendre comment une élévation de température souvent assez modérée peut produire des oscillations d'amplitude suffisante pour permettre des déplacements d'atomes. On semble plutôt admettre aujourd'hui que *la racémisation s'effectue grâce à la formation d'un composé intermédiaire non dissymétrique*, ce qui permet en même temps d'expliquer l'influence incontestable du solvant et le rôle des substances étrangères, qui peuvent entrer dans la combinaison intermédiaire symétrique. C'est ainsi, par exemple, qu'on a proposé d'admettre que l'*acide tartrique* CO^2H-CHOH-CHOH-CO^2H pouvait donner la forme énolique symétrique $C(OH)^2{=}C(OH){-}C(OH){=}C(OH)^2$ [**384**] : le retour à la forme dissymétrique peut alors donner tous les arrangements stéréochimiques possibles (§ 126), et la racémisation de l'acide tartrique fournit en effet, comme Pasteur l'a montré, un mélange d'acide racémique et d'acide inactif par nature.

122. Inversion de Walden. — Un autre exemple de réarrangement des atomes à l'intérieur de la molécule dissymétrique nous est fourni par le phénomène d'inversion découvert par Walden en 1896 [**385**]. Par substitution du chlore à basse température au radical oxhydrile de l'*acide malique* gauche, Walden a pu, comme nous l'avons indiqué tout à l'heure, obtenir un produit actif, l'acide chlorosuccinique droit; le fait remarquable est que, remplaçant à nouveau le chlore par un oxhydrile (par action du nitrate d'argent en solution neutralisée par du carbonate de potassium), *on obtient, non pas l'acide malique gauche dont on est parti, mais son antipode, l'acide malique droit.* Si d'ailleurs on est parti d'acide malique droit, on retrouve,

après le cycle de réactions, de l'acide gauche. Les réactions ne se sont donc pas bornées à la substitution, à la même place, du chlore à l'oxhydrile et de l'oxhydrile au chlore, il y a eu nécessairement déplacement, autour de l'atome de carbone asymétrique (§ 124), des autres groupements, sans qu'on puisse d'ailleurs préciser, autrement que par des raisonnements où entrent de multiples hypothèses [**385**bis], si ce déplacement a eu lieu au cours de la première ou de la seconde substitution.

Un assez grand nombre de cas de l'inversion de Walden ont été observés; elle s'accompagne souvent de la racémisation d'une fraction importante du composé actif, mais on a quelquefois obtenu une inversion quantitative; on a également, dans certains cas, pu préciser quelle était celle des deux substitutions inverses qui donnait lieu à l'inversion [**386, 387**]. Les radicaux sur lesquels portent les substitutions semblent toujours être des radicaux électronégatifs, tels que Cl^-, OH^-, NH^{2-}, l'ion acétique $CH^3\text{-}CO^{2-}$ ou l'ion sulfonique $C^6H^5\text{-}SO^{3-}$, mais les cas observés sont assez variés pour qu'il soit difficile d'attribuer un rôle caractéristique aux autres radicaux fixés à l'atome de carbone asymétrique sur lequel porte l'inversion [**388**, **389**]. D'autre part, l'inversion est liée à la nature de l'agent employé pour réaliser la réaction : dans le cas cité tout à l'heure de l'*acide malique*, et dans quelques autres, on obtient l'inversion en remplaçant le chlore par un oxhydrile par l'action de l'oxyde d'argent ou du carbonate d'argent, tandis qu'on ne l'obtient pas si on emploie la potasse ou l'ammoniaque : d'après Biilmann [**390**], la différence serait en rapport avec les différences des vitesses des réactions, les réactions lentes s'accompagnant seules d'un changement de configuration.

Il paraît difficile de donner une explication satisfaisante du mécanisme de l'inversion de Walden; le problème est beaucoup plus difficile que pour la racémisation, car, si l'on suppose qu'il y a formation d'un composé intermédiaire sans dissymétrie, on ne peut pas expliquer comment la transformation ultérieure de ce composé donne un composé actif, et non pas un racémique (§ 123). On trouvera dans les traités de stéréochimie, et en particulier dans le livre de Walden [**13**], l'indication des principales hypothèses qui ont été proposées : elles sont en général entièrement arbitraires. Les plus raisonnables paraissent reposer sur le fait, mis en évidence par exemple par les recherches rœntgenographiques sur la structure cristalline de la calcite [**391**], que l'atome de carbone peut, en outre de sa configuration tétraédrique habituelle (§ 124), posséder dans l'ion carbonique une structure triangulaire plane $\overline{O} - \overset{+}{C} \langle {}^{\overline{O}}_{\underline{\overline{O}}}$. C'est ainsi que Lowry [**384**] suppose que, au cours de la substitution du radical Y^- au radical X^- qui conduit, avec inversion, du composé C P Q R X au composé C P Q R Y, il se forme

à un certain moment l'ion de configuration plane $(C\ P\ Q\ R)^+$, donnant naissance au complexe X^- $(C\ P\ Q\ R)^+$ Y^- : les deux anions X^- et Y^- se trouvent ainsi, à un certain moment, fixés simultanément de part et d'autre du plan C P Q R, et il est évident que le détachement du radical X donnera naissance à un composé C P Q R Y de dissymétrie opposée à celle du composé primitif X C P Q R. La substitution normale, sans inversion, correspond au remplacement direct de X par Y, l'inversion de Walden à la fixation intermédiaire et simultanée des deux radicaux, la racémisation à la libération intermédiaire de l'ion $(C\ P\ Q\ R)^+$ non dissymétrique et à la fixation ultérieure du radical Y. L'hypothèse de Lowry peut ainsi rendre compte des différents cas qui peuvent se présenter; mais elle ne permet malheureusement pas de prévoir lequel se présentera effectivement pour une substitution et dans des conditions déterminées.

123. Synthèse dissymétrique. — Nous avons vu, dans les paragraphes précédents, comment il était possible de dédoubler un racémique en ses deux constituants : il est à remarquer que ces séparations ne peuvent jamais être considérées comme purement mécaniques, *qu'elles font toujours intervenir l'être vivant*, soit que le chimiste sépare les cristaux droits et gauches après les avoir examinés au microscope, soit qu'il fasse appel à des fermentations pour faire effectuer cette séparation par des microorganismes vivants ou par des enzymes extraites de cellules vivantes. La méthode de dédoublement par action d'une substance active peut elle-même être ramenée à cette action de l'être vivant, puisqu'elle ne peut être mise en jeu que si l'on dispose déjà d'une substance active, extraite elle-même d'un organisme vivant, végétal ou animal.

Il y a là un fait extrêmement remarquable : tandis que de nombreuses substances extraites des êtres vivants sont dissymétriques, aucun produit minéral naturel ou artificiel ne l'est; *toutes les synthèses chimiques que nous pouvons réaliser au laboratoire conduisent à des produits symétriques ou racémiques.* Comme l'écrivait Pasteur en 1878, « la dissymétrie moléculaire établit une ligne de démarcation profonde entre les produits organiques naturels et les produits artificiels;... au moment de leur formation, alors que les atomes élémentaires qui doivent constituer la molécule du corps sont en présence et que la combinaison va se produire, une influence secrète groupe dissymétriquement les atomes s'il s'agit d'une combinaison de l'ordre vital. C'est là, à mon sens, dans le cadre des études scientifiques, un fait considérable qui touche aux conditions les plus cachées de la création et de la vie .» (*Œuvres*, t. I, p. 401-402.)

Les recherches modernes ne permettent peut-être plus d'être aussi affirmatif : une préparation telle que celle de l'acide phénylglycolique dextrogyre, indiquée à la fin du paragraphe 119, est une véritable synthèse

dissymétrique. Il existe de nombreux cas dans lesquels la synthèse artificielle a donné des produits dissymétriques sous l'influence d'une dissymétrie préexistante dans les corps réagissants : lors de la création d'un nouvel atome de carbone asymétrique dans une molécule qui en contient déjà [**392**], lors de la formation d'un complexe à partir de substituants dissymétriques par eux-mêmes [**393**, **394**], dans les réactions d'addition entre corps dissymétriques [**395**], on n'obtient, en général, que l'une des deux configurations que l'on pourrait imaginer. Il suffit d'ailleurs qu'une réaction s'effectue sous l'influence d'un catalyseur dissymétrique pour que les deux produits inverses optiques se forment en général avec des vitesses différentes (§ 119) : nous comprenons ainsi pourquoi il se forme toujours des composés dissymétriques dans l'organisme vivant, où le milieu est toujours dissymétrique et où l'état d'équilibre final n'est jamais atteint.

Mais, si nous comprenons mieux qu'à l'époque de Pasteur pourquoi la synthèse qui s'effectue dans l'être vivant est dissymétrique, nous ne comprenons pas davantage quelle a pu être l'origine de la première substance active dont la dissymétrie a imposé la dissymétrie des créations suivantes, nous n'avons pas encore réussi à réaliser une *synthèse dissymétrique complète* par l'emploi d'influences extérieures à tout être vivant. Il semble que les conditions de dissymétrie nécessaires pourraient être réalisées par l'action simultanée d'un champ magnétique et d'un champ électrique parallèles [**396**] : mais encore faudrait-il que ces champs jouent un rôle dans la mise en marche de la réaction. Il paraît plus naturel de s'adresser aux réactions photochimiques, qui exigent effectivement l'intervention d'une énergie extérieure que l'on peut facilement rendre dissymétrique par l'emploi de lumière polarisée circulairement : nombre d'auteurs ont démontré théoriquement que la synthèse dissymétrique était ainsi possible, mais toutes les expériences faites pour la réaliser n'ont donné que des résultats négatifs [**397** à **400**]; signalons pourtant que Zocher et Coper [**400**^{bis}] seraient parvenus à créer, par l'action de la lumière circulaire, une certaine dissymétrie dans les propriétés optiques de couches minces de chlorure d'argent, préparées par un procédé spécial.

II. *NOTIONS DE STÉRÉOCHIMIE*

124. Le carbone asymétrique. — Comme nous l'avons dit au paragraphe 115, c'est Pasteur qui a indiqué que l'activité optique était due à un arrangement dissymétrique des atomes dans la molécule, mais il n'avait pas précisé sous quelle forme il fallait se représenter cet arrangement dissymétrique. La possibilité d'établir une relation entre l'activité optique et les formules de constitution n'apparut que plus tard, lorsque Van't Hoff [**401**]

et Le Bel [**402**] proposèrent en 1874, indépendamment l'un de l'autre, la théorie du carbone asymétrique, et fondèrent ainsi la **stéréochimie.**

L'idée essentielle de cette théorie est de *remplacer les représentations planes données par les formules usuelles par des représentations dans l'espace.* La molécule la plus simple de la Chimie Organique, la molécule de méthane CH^4, y est représentée par un tétraèdre régulier, dont l'atome de carbone occupe le centre, tandis que les atomes d'hydrogène occupent les quatre sommets; une telle molécule présente évidemment des plans de symétrie, et ne possède pas le pouvoir rotatoire. Les autres molécules de la Chimie Organique se déduisent de la molécule de méthane en substituant des radicaux plus ou moins complexes aux quatre atomes d'hydrogène; évidemment, cette substitution doit avoir en même temps pour effet de déformer le tétraèdre, car la distance d'un atome substituant à l'atome de carbone central dépend nécessairement de sa nature : mais il est inutile de faire intervenir cette déformation lorsqu'on se propose simplement de rechercher le degré de symétrie, et nous raisonnerons dans ce qui suit comme si le tétraèdre restait régulier.

Un atome de carbone asymétrique est un atome de carbone lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents. Si nous désignons ces quatre groupes par les symboles X, Y, Z, T, nous pouvons représenter la molécule par l'un ou l'autre des deux schémas dans l'espace *a* et *b* de la figure 179, où l'atome

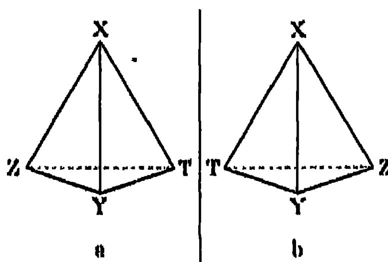
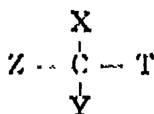
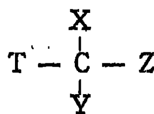


Fig. 179.

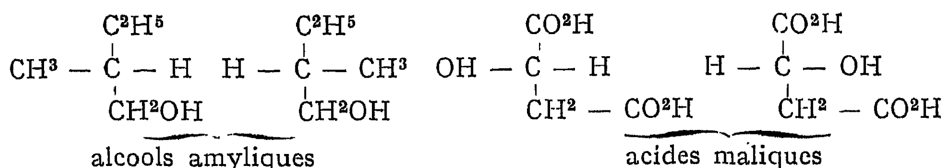
de carbone asymétrique occupe le centre du tétraèdre : ces deux schémas symétriques l'un de l'autre par rapport à un plan et non superposables, correspondent aux deux antipodes optiques. Pour plus de simplicité, on convient généralement de représenter les deux schémas dans l'espace par leur projection sur le plan parallèle aux arêtes X Y et Z T :





La dissymétrie est alors indiquée par le fait qu'on ne peut pas super-

poser les deux schémas par des déplacements dans le plan qui les contient. Nous donnons ci-dessous comme exemples les formules des deux antipodes de *l'alcool amylique* et de *l'acide malique :*



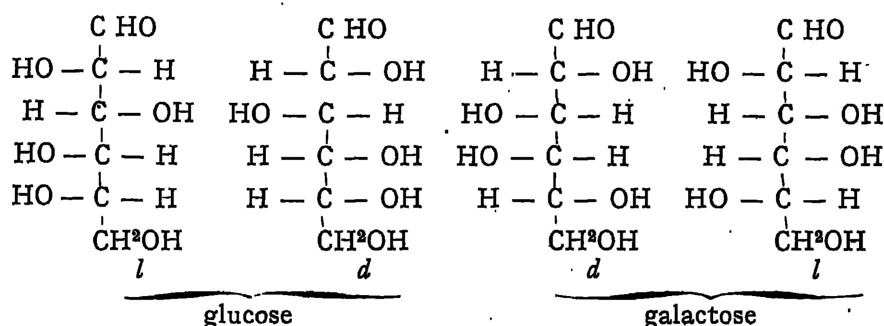
Les radicaux X, Y, Z, T peuvent d'ailleurs ne pas contenir d'atomes de carbone, comme l'ont montré Pope et Read [**403**] en séparant les deux inverses optiques de l'*acide chloro-iodo-méthane-sulfonique* $CHClI - SO^3H$.

125. Atomes asymétriques autres que l'atome de carbone. — La notion d'atome asymétrique, appliquée d'abord à l'atome de carbone, a été successivement étendue à d'autres atomes. Les premières recherches à ce sujet furent celles de Le Bel [**404**] qui annonça, en 1891, avoir préparé, sous forme active, des sels de *méthyl-éthyl-propyl-isobutyl-ammonium*; mais ce résultat fut discuté, et la possibilité d'obtenir un arrangement dans l'espace dissymétrique autour de l'atome d'azote ne fut démontrée définitivement qu'en 1899 par Pope et Peachey [**405**], qui séparèrent en ses deux inverses optiques l'*iodure de phényl-benzyl-méthyl-allyl-ammonium.* Il est à noter que, dans ce cas, l'une des liaisons de l'atome asymétrique est une liaison de valence électrolytique, sur laquelle porte la dissociation lorsqu'on met le sel en dissolution dans l'eau : il y a néanmoins maintien de l'activité optique, sans inversion, lors de cette dissolution. Aussi admet-on aujourd'hui que l'arrangement dissymétrique ne porte que sur les 4 autres valences : l'élément dissymétrique est l'ion $(NXYZT)^+$, et la stéréochimie des dérivés de l'ion $(NH^4)^+$ est la même que celle des dérivés de la molécule CH^4.

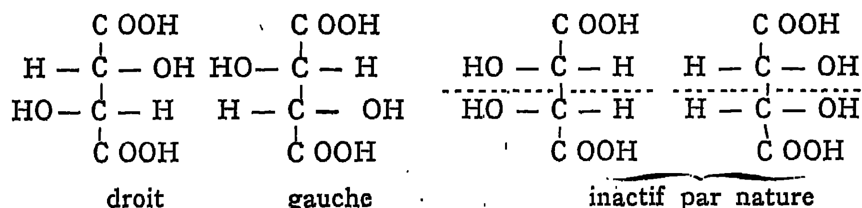
Depuis, on a également obtenu des composés doués de pouvoir rotatoire, dont l'activité optique est liée à l'asymétrie d'un atome pentavalent de phosphore [**406**], d'arsenic [**407**], ou de bore [**408**], ou d'un atome tétravalent de soufre [**409, 410**], de sélénium [**411**], d'étain [**412**] ou de silicium [**413**]. Il semble donc que l'on peut généraliser sans crainte l'hypothèse de Le Bel et Van't Hoff, et admettre que *tous les atomes de valence supérieure à 3 produisent la dissymétrie moléculaire, cause de l'activité optique, lorsqu'ils sont liés à des radicaux tous différents.*

126. Molécules à plusieurs atomes de carbone asymétriques. — Lorsqu'une molécule contient plusieurs atomes de carbone asymétriques, on peut imaginer des formules correspondant à des arrangements différents

des groupements autour de l'un ou de l'autre de ces atomes : s'il y en a n, on peut prévoir l'existence de 2^n arrangements. Ainsi, les sucres en C^6 de formule $CH^2OH - CHOH - CHOH - CHOH - CHOH - CHO$ renferment 4 atomes de carbone asymétriques : il doit exister 16 sucres différents formant 8 paires d'inverses optiques. C'est ce qu'a effectivement trouvé Fischer au cours d'une série très importante de recherches dont on trouvera le résumé dans tous les traités de Chimie organique, et en particulier dans le Dictionnaire de Würtz [**414**]. Voici, par exemple, les formules qu'attribue Fischer aux deux inverses optiques du *glucose* et du *galactose*:



Dans le cas des sucres en C^6, les 2^n arrangements sont effectivement tous différents et tous dissymétriques : mais il n'en est pas nécessairement toujours de même. Nous le montrerons en prenant l'exemple simple de l'*acide tartrique*, COOH — CHOH — CHOH — COOH, pour lequel les quatre schémas possibles sont :



Les deux premiers schémas sont bien dépourvus de plan de symétrie; ils sont symétriques l'un de l'autre par rapport à un plan, et non superposables; ils représentent l'acide tartrique droit ordinaire et son inverse optique. Mais les deux derniers sont superposables l'un à l'autre, et chacun d'eux possède un plan de symétrie, figuré en pointillé : ils représentent donc un seul corps, non dissymétrique. *L'acide tartrique existe sous trois formes isomériques, dont deux sont dissymétriques et douées de pouvoir rotatoire, tandis que la troisième est inactive et n'est pas dédoublable en inverses optiques, parce que les deux moitiés de sa molécule sont les images l'une de l'autre.*

Cette impossibilité de dédoublement constitue une différence essentielle entre l'acide tartrique inactif par nature et l'acide racémique, dédoublable, que nous considérons comme un simple mélange des deux premières formes (§ 117). Ajoutons que, comme les précédents, l'acide inactif par nature a été découvert par Pasteur [**415**] : il se trouve dans les produits obtenus lors de la racémisation par la chaleur de l'acide tartrique, ce qui est en accord avec la théorie proposée par Lowry de cette racémisation (§ 121).

Des cas analogues à celui de l'acide tartrique se retrouvent dans l'étude des bi-alcools et des bi-acides dérivés des sucres : l'ensemble des travaux de Fischer sur la synthèse des sucres a confirmé de façon remarquable les conclusions que l'on peut tirer de la notion du carbone asymétrique, *à condition qu'on la complète, dans le cas des molécules à plusieurs atomes de carbone asymétrique, par la recherche directe des plans de symétrie que peut présenter la molécule* (1).

127. Insuffisance de la notion d'atome asymétrique. — Nous venons de voir que, lorsqu'il y a plusieurs atomes de carbone asymétriques, la dissymétrie moléculaire peut disparaître. Inversement, *la dissymétrie moléculaire peut exister sans qu'il y ait d'atomes asymétriques* : le fait a été indiqué par Van 't Hoff lui-même, pour les composés alléniques du type (XY)C = C = C = C(ZT), comme conséquence de la théorie du carbone tétraédrique. Les trois tétraèdres XYAA, AABB, BBZT (fig. 180) repré-

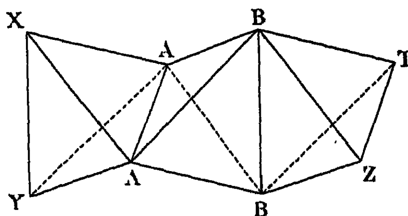


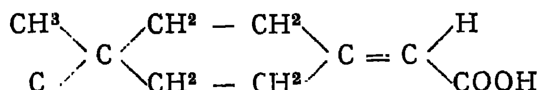
Fig. 180.

sentant les trois atomes de carbone sont, en effet, accolés deux à deux par une arête commune correspondant à la double liaison : la figure 180 montre que les quatre radicaux X Y Z T présentent la même configuration dans l'espace que s'ils étaient liés à un même atome de carbone; l'*ensemble*

(1) Signalons que l'étude de la *pentaérythrite* a conduit Weissenberg [**415**[1]] à développer, il y a quelques années, une nouvelle stéréochimie, dans laquelle l'atome de carbone n'est plus tétraédrique, mais possède la symétrie d'une pyramide à base carrée; les nombreux travaux [**415**[2] à **415**[5]] déjà effectués sur cette question ne semblent pas avoir confirmé l'interprétation de Weissenberg.

de la molécule est dissymétrique, bien qu'aucun des atomes ne soit asymétrique.

Ces vues de Van't Hoff n'ont pas été directement vérifiées, et les composés alléniques qu'on a préparés n'ont jamais pu être dédoublés, sans doute à cause de l'instabilité du noyau allénique entraînant la racémisation spontanée (§ 121). Mais Perkin, Pope et Wallach [**416**] ont dédoublé en ses deux inverses optiques le composé de constitution analogue



et mis ainsi expérimentalement en évidence l'existence de la dissymétrie moléculaire dans une molécule sans atome asymétrique.

On peut aussi donner comme exemples les *inosites*, composés cycliques saturés de formule $C^6H^6(OH)^6$, qui ne présentent aucun atome de carbone asymétrique. Parmi les isomères connus, certains possèdent l'activité optique [**417, 418**]: c'est que, si l'on écrit la formule dans l'espace, avec une répartition convenable des atomes H et des groupements OH, cette formule ne présente aucun plan de symétrie, comme on s'en assurera facilement sur la figure 181; au contraire, pour une autre disposition des H

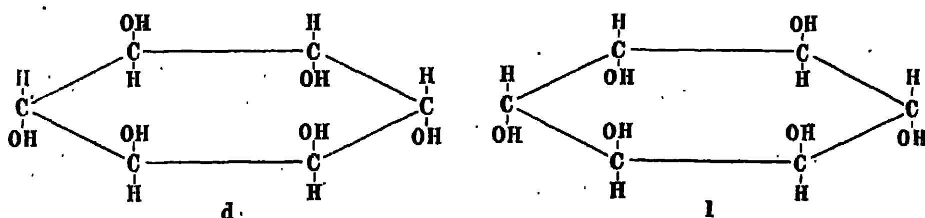


Fig. 181.

et des OH, on obtient les formules à plan de symétrie de la figure 182, représentant les inosites inactives indédoublables.

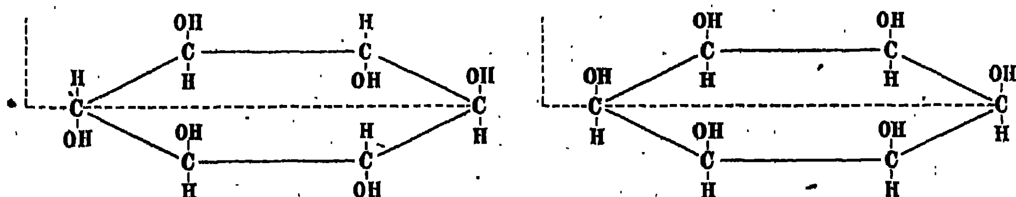


Fig. 182.

Une preuve encore plus décisive de l'insuffisance de la théorie de l'atome asymétrique a été apportée par les recherches de Werner [**419**] sur

les sels complexes de cobalt, d'iridium, de chrome, de rhodium et de fer. Il a, en effet, réussi à dédoubler en composants actifs, inverses optiques l'un de l'autre, un certain nombre de sels du type $[MX^3]R^3$, où, X représentant un groupe divalent, l'atome de métal M ne présente aucune asymétrie; de ce type est par exemple le *cobalti-trioxalate de potassium* $[Co(C^2O^4)^3]K^3\,H^2O$, qui se dédouble spontanément (§ 118) au cours de la cristallisation [**420**]. On doit admettre pour l'ion $Co(C^2O^4)^3$ l'une des deux configurations octaédriques, symétriques l'une de l'autre, que représente la figure 183, où

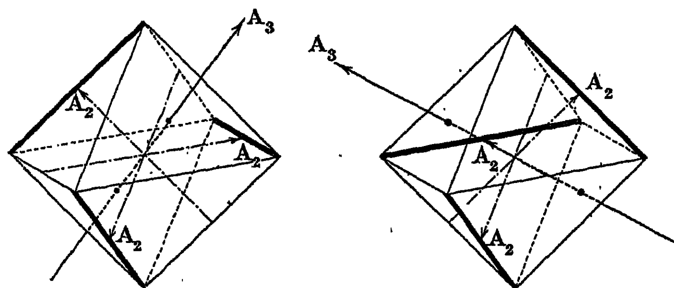


Fig. 183.

les traits forts indiquent la position des radicaux $CO^2 - CO^2$, le métal Co étant au centre de l'octaèdre et les groupements CO^2 aux six sommets. Il est facile de voir que chacune des configurations présente un axe ternaire A_3 et trois axes binaires A_2, mais qu'elle ne présente aucun plan de symétrie, donc doit posséder l'activité optique; les deux configurations représentent deux inverses optiques.

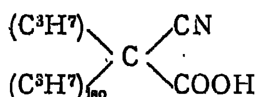
En résumé, la *théorie des atomes asymétriques, qui a rendu de grands services et peut encore en rendre dans le domaine particulier des composés organiques à chaîne ouverte, doit être abandonnée lorsqu'on veut étudier les phénomènes d'activité optique dans toute leur généralité.* Il faut alors en revenir à la loi primitive de Pasteur : *un corps possède le pouvoir rotatoire lorsque sa molécule ne présente pas de plan de symétrie.* C'est à ce type particulier de configuration qu'il convient de donner, avec Pasteur, le nom de *dissymétrie moléculaire*, tandis que l'expression d'*asymétrie* doit être réservée aux figures dépourvues de tout élément de symétrie : l'exemple cité des complexes métalliques suffit à montrer qu'une molécule dissymétrique peut encore posséder un degré de symétrie assez élevé.

128. Grandeur du pouvoir rotatoire et constitution chimique. — Il serait intéressant de pouvoir calculer *a priori* le pouvoir rotatoire d'une substance à partir de sa formule : mais c'est là un problème extrêmement compliqué, dont il semble bien que nous ne soyons pas près de connaître

la solution. Les premiers essais de calcul ont été faits, dans le cas des molécules ne possédant qu'un seul atome de carbone asymétrique, par Crum-Brown [**421**] et surtout par Guye [**422**] : celui-ci suppose que la rotation produite par une molécule, c'est-à-dire le *pouvoir rotatoire moléculaire* (§ 106), dépend essentiellement des différences des masses des quatre groupes fixés au carbone asymétrique. Si m_1, m_2, m_3, m_4 sont ces masses, le sens de variation du pouvoir rotatoire, lorsqu'on passe d'un composé à un autre, est indiqué par le sens de variation du *produit d'asymétrie* :

$$P = \frac{(m_1 - m_2)(m_1 - m_3)(m_1 - m_4)(m_2 - m_3)(m_2 - m_4)(m_3 - m_4)}{(m_1 + m_2 + m_3 + m_4)^6}.$$

Les premières vérifications parurent satisfaisantes; mais de nombreux travaux, parmi lesquels on peut citer en particulier ceux de Walden [**423**], vinrent montrer que *le produit d'asymétrie de Guye ne pouvait rendre compte ni qualitativement, ni quantitativement, des valeurs obtenues pour les pouvoirs rotatoires.* C'est ainsi que des corps dans lesquels deux des substituants ont des masses égales sont doués de pouvoir rotatoire, bien que le produit d'asymétrie soit alors nul; on peut citer comme exemple l'*acide propyl-isopropyl-cyanoacétique* [**424**] :



dans lequel deux des groupements ne diffèrent que par l'arrangement des atomes qui les constituent, et qui possède un pouvoir rotatoire spécifique assez élevé.

On a donc, au bout de quelques années, abandonné l'idée de Guye pour chercher simplement à établir des règles empiriques. D'une part, Tschugaeff [**425**] a énoncé la règle, en contradiction absolue avec celle de Guye, que *dans une série homologue, le pouvoir rotatoire moléculaire devient constant à partir d'un certain terme.* Voici, par exemple, les nombres qu'il a obtenus pour les pouvoirs rotatoires spécifiques [α] et moléculaires [M] des éthers du *l*-bornéol (pour la raie D) :

Éther formique	[α] = — 40°,46	[M] = — 73°,6
— acétique	— 44°,40	— 87°,0
— propionique	— 42°,06	— 88°,2
— butyrique	— 39°,15	— 87°,8
— valérique	— 37°,08	— 88°,2
— caprylique	— 31°,45	— 88°,1

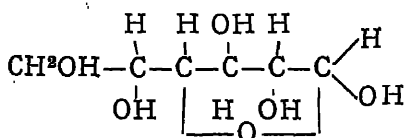
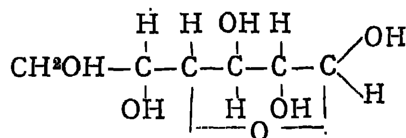
Cette règle a aussi été discutée par Walden [**21**] ; si elle n'est pas rigou-

reuse, elle n'en semble pas moins constituer une assez bonne approximation, les variations du pouvoir rotatoire moléculaire devenant vite très petites.

D'autre part, on a cherché quelle influence pouvait exercer sur le pouvoir rotatoire la substitution d'un groupement à un autre; un très grand nombre de règles ont été énoncées à ce sujet : un résumé des plus importantes a été publié par Rupe en 1914 [**426**]. Citons celles qui sont relatives à l'augmentation du pouvoir rotatoire par création d'une double liaison dans l'un des groupements substituants [**427**], par substitution d'un radical aromatique à un radical aliphatique [**428**], par transformation d'une chaîne ouverte contenant le carbone asymétrique en chaîne fermée [**429**], par fixation sur le carbone asymétrique des halogènes de masse atomique croissante (§ 130), par passage dans les dérivés benzéniques disubstitués des composés *ortho* aux composés *méta*, puis aux composés *para* [**430**]. Mais il ne s'agit que de règles qualitatives, qui ne sont sans doute pas sans exceptions, et il est difficile de tirer des innombrables travaux faits jusqu'à ce jour d'autre règle générale que celle-ci : *toute transformation chimique, quelle qu'elle soit, modifie le pouvoir rotatoire, d'une façon qui dépend à la fois de la nature de la transformation et de la constitution de la molécule active qui la subit.*

129. Superposition optique. — Van 't Hoff avait admis, dès 1875, que lorsque la molécule contient plusieurs atomes de carbone asymétrique, l'activité optique est égale à la somme des activités optiques dues aux différents atomes asymétriques [**431**] : il convient de préciser cette règle en disant que le *pouvoir rotatoire moléculaire est égal à la somme des pouvoirs rotatoires moléculaires dus aux différents atomes asymétriques.* La vérification en a été faite pour la première fois par Guye et Gautier [**432**]; son exactitude a ensuite été contestée par Rosanoff [**433**] et un énoncé plus restreint a été donné par Patterson [**434**]. Il paraît certain, néanmoins, qu'elle constitue le plus souvent une bonne approximation : c'est ce qui résulte par exemple des nombreux travaux d'Hudson [**435**] sur le groupe des sucres.

Il est, en effet, facile de trouver dans ce groupe deux isomères dans la molécule desquels existe une partie commune, tandis que les deux autres parties sont symétriques l'une de l'autre. Si nous désignons par B le pouvoir rotatoire moléculaire de la partie commune, par A celui de la partie symétrique, la loi de superposition donne comme valeur des pouvoirs rotatoires moléculaires des deux sucres $[M_1] = B + A$ et $[M_2] = B - A$; il est donc possible de déduire des mesures de $[M_1]$ et $[M_2]$ les valeurs de $2\ B = [M_1]+[M_2]$ et $2\ A = [M_1]-[M_2]$. Hudson applique, par exemple, ce calcul aux deux *d*-glucoses α et β (§ 113) :

La différence 2 A doit ici représenter le double du pouvoir rotatoire du dernier atome de carbone; or, le groupement qui caractérise cet atome se retrouve dans un certain nombre d'autres sucres : si la loi de superposition est exacte, les différences 2 A devront être les mêmes dans tous les cas. Voici, comme exemple, un tableau donné par Hudson :

	$[M_\alpha]$	$[M_\beta]$	$2\ B=[M_\alpha]+[M_\beta]$	$2\ A=[M_\alpha]-[M_\beta]$
d-glucose	19,6	3,6	23,2	16,0
d-galactose	25,2	9,5	34,7	15,7
d-lactose	29,4	12,0	41,4	17,4

Pour des valeurs de B variant presque du simple au double, 2 A ne s'écarte guère de plus de 5 % de la valeur moyenne 16,5 : c'est là une vérification qu'on doit considérer comme satisfaisante. Il ne faut toutefois pas oublier, quels que soient les services que peut rendre la loi de superposition optique, qu'*elle ne saurait constituer qu'une première approximation.* D'après ce que nous avons dit en terminant le paragraphe précédent, le pouvoir rotatoire d'un premier carbone asymétrique est certainement toujours modifié, dans une plus ou moins grande proportion, par l'introduction, dans l'une des chaînes substituées, d'un nouveau carbone asymétrique; certains auteurs [**436, 437**] supposent même que des groupements symétriques tels que le radical carbonyle $>C=O$ peuvent acquérir une ***asymétrie induite*** sous l'influence de carbones asymétriques voisins.

130. Nature de la dissymétrie de la molécule contenant un atome de carbone asymétrique. — L'échec de la théorie de Guye est évidemment dû à ce que, parmi toutes les causes de dissymétrie, elle ne considère que les différences de masses des groupements liés au carbone asymétrique; elle néglige en particulier les déformations du tétraèdre auxquelles nous avons fait allusion au paragraphe 124. Les recherches modernes montrent précisément que l'*existence et la grandeur du pouvoir rotatoire sont surtout liées à la dissymétrie de l'arrangement dans l'espace des différents groupes substituants.* C'est ce que nous avons vu par exemple à propos des complexes métalliques (§ 127), où des pouvoirs rotatoires considérables sont produits par l'arrangement dissymétrique de radicaux tous identiques entre eux. C'est ce que montrent aussi les recherches de Brauns [**438**] sur un certain nombre de dérivés halogénés : les augmentations des pouvoirs rotatoires

qui résultent de la substitution du chlore au fluor, du brome au chlore et de l'iode au brome sont proportionnelles aux différences des diamètres atomiques de ces éléments, donc aux variations de la distance de l'atome d'halogène à l'atome de carbone asymétrique.

C'est ce que montrent aussi, de manière particulièrement frappante, les recherches de Lindman [**439**] sur la polarisation rotatoire des ondes hertziennes. Les ondes électromagnétiques produites par un oscillateur tel que le doublet de Hertz sont polarisées rectilignement, la vibration électrique étant parallèle à la droite qui joint les centres des deux boules; lorsqu'on les reçoit sur un récepteur formé par une petite antenne orientable dans le plan normal à la direction de propagation, on observe un maximum du courant pour une direction de l'antenne parallèle à la direction de propagation. Depuis longtemps, Bose [**440**] et Garbasso [**441**] avaient réussi à produire une rotation de la vibration en interposant un milieu dissymétrique entre l'émetteur et le récepteur-analyseur; en 1924, Lindman montra que la dissymétrie peut être produite par l'interposition sur le parcours de l'onde hertzienne de quatre boules de cuivre identiques, disposées, comme l'indique la figure 184, aux quatre sommets d'un tétraèdre

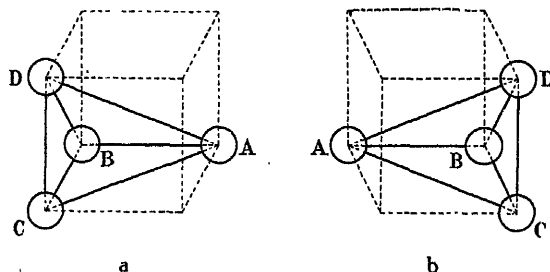


Fig. 184.

dissymétrique : les deux modèles *a*) et *b*) produisent des rotations égales en valeur absolue et de sens contraires [1]. Au contraire, un modèle formé par quatre boules de cuivre inégales (rayons 3,5, 2,8, 2,5 et 2,2 cm) disposées aux sommets d'un tétraèdre régulier ne produit aucune rotation mesurable : il n'est donc pas douteux que l'existence du pouvoir rotatoire dépend ici de la dissymétrie de l'arrangement dans l'espace des résonateurs que constituent les boules de cuivre, et ne dépend pas des différences des périodes propres de ces résonateurs.

131. Les théories moléculaires modernes du pouvoir rotatoire. — Le développement moderne de la théorie électronique de la structure molé-

---

(1) Les centres des boules occupent quatre des sommets d'un cube d'arête 11 cm et leur rayon est de 3,5 cm. Pour des ondes de longueur d'onde $\lambda = 17{,}6$ cm se propageant normalement à la face

culaire a conduit de nombreux physiciens à chercher à rendre compte des phénomènes de l'activité optique par les réactions mutuelles des électrons disposés dissymétriquement à l'intérieur de la molécule; la force qui agit sur un électron dépend ainsi à la fois du champ électrique de l'onde électro-magnétique au point où se trouve cet électron et des champs aux points où se trouvent les électrons voisins, ce qui introduit dans son expression des termes proportionnels aux dérivées du champ par rapport aux coordonnées. On sait, depuis longtemps, que ces termes permettent de rendre compte de l'activité optique : c'est, par exemple, leur introduction arbitraire qui est à la base de la théorie de Drude (§ 112), dont les formules représentent de façon satisfaisante les résultats expérimentaux. Les théories moléculaires ne s'opposent donc pas à la théorie de Drude, mais la complètent en donnant une signification à ses termes rotationnels.

Nous n'entrerons pas ici dans l'exposé des différentes théories électroniques, dues à Stark [**442**] et Oseen [**443**], Born [**444**] et Landé [**445**], J.-J. Thomson [**446**], Gray [**447**] : nos connaissances sur la structure interne des molécules sont encore trop insuffisantes pour que les prévisions théoriques puissent être utilement comparées aux résultats expérimentaux. On peut peut-être attendre davantage de résultats de la théorie de de Mallemann [**448**]; elle aboutit à une formule qui donne l'*expression du pouvoir rotatoire en fonction des longueurs des arêtes du tétraèdre équivalent au carbone asymétrique et des réfractivités des quatre radicaux qui lui sont liés*. Le pou-

A B C, la rotation observée est d'environ 3°. Elle varie avec la longueur d'onde suivant la courbe de la figure 185, dont on remarquera l'analogie avec les courbes représentant l'effet Cotton (fig. 187, § 138) :

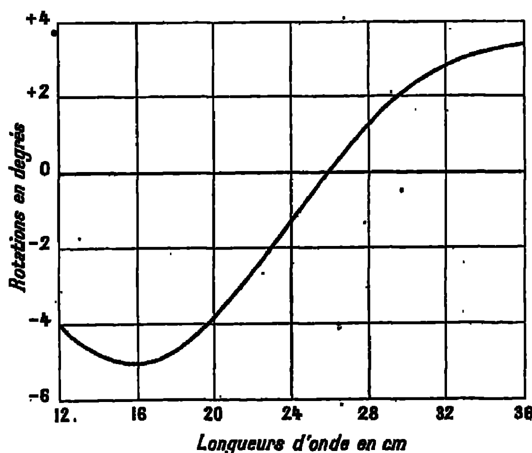


Fig. 185.

la longueur d'onde d'inversion ($\lambda = 26,4$ cm) est très voisine de la longueur d'onde propre calculée pour les boules ($\lambda = 25,4$ cm), qui doit correspondre au maximum d'absorption.

voir rotatoire est proportionnel au produit des quatre réfractivités, ce qui interprète bien l'influence des atomes lourds et des doubles liaisons; il est proportionnel à une certaine fonction des différences des longueurs des six arêtes du tétraèdre prises deux à deux, qui varie très vite pour de petites déformations du tétraèdre, ce qui interprète bien la grande sensibilité du pouvoir rotatoire aux moindres modifications chimiques; enfin, il diminue très vite lorsque la distance des atomes augmente, ce qui explique l'indépendance presque complète du groupe asymétrique et des atomes situés à l'autre extrémité de la molécule, mise en évidence par la loi des séries homologues et la loi de superposition. Ajoutons que la théorie de de Mallemann permet également de calculer le pouvoir rotatoire des complexes du type $[MX^3]R^3$ en fonction de l'*anisotropie optique* du radical divalent X [**449**].

CHAPITRE IX

LA DISPERSION ROTATOIRE

I. *DISPERSION NORMALE*

132. Formule de Biot. — On peut dire que la découverte de la dispersion rotatoire a précédé celle du pouvoir rotatoire, puisque la première observation des phénomènes de polarisation rotatoire a été la découverte par Arago [**450**] des couleurs dues à l'inégalité des rotations produites pour les diverses radiations par la traversée d'une lame de quartz. Arago ne reconnut pas d'ailleurs quel était le mode de production de ces couleurs; ce fut Biot qui découvrit d'abord que la rotation croît rapidement lorsque la longueur d'onde diminue, sa variation étant représentée par une courbe telle que celle de la figure 186, et qui, en 1818, énonça la loi de la dispersion rotatoire [**451**] :

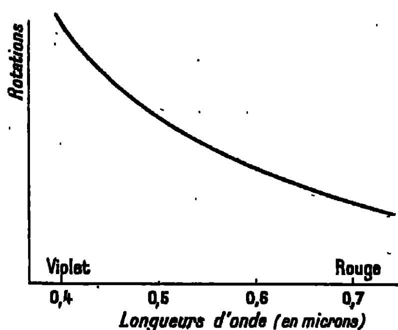


Fig. 186.

La rotation produite par une épaisseur donnée d'une substance déterminée — ou le pouvoir rotatoire spécifique de cette substance — est inversement proportionnelle au carré de la longueur d'onde de la radiation monochromatique employée. On a :

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2} \qquad \text{ou} \qquad \frac{1}{[\alpha]} = \frac{1}{A}\lambda^2.$$

On remarquera que la dispersion indiquée par cette formule est considérable; elle est beaucoup plus grande que la dispersion de l'indice de réfraction ou du retard produit par une lame biréfringente : la rotation

est multipliée par un nombre voisin de 2,5 lorsqu'on passe de l'extrémité rouge à l'extrémité violette visible.

Biot représente graphiquement sa formule en portant en abscisses les valeurs de λ^2, en ordonnées les valeurs de $1/[\alpha]$; cette dernière quantité est obtenue directement pour le quartz en cherchant quelle est l'épaisseur de quartz nécessaire pour produire une rotation donnée : il trouve que les différents points obtenus se placent sur une droite passant par l'origine. Pour l'étude d'un liquide, il cherche à compenser la rotation du liquide par celle d'une plaque de quartz d'épaisseur convenable; pour l'*essence de térébenthine* ou pour une solution de *sucre de canne*, la compensation est parfaite en lumière blanche; il en est de même si on équilibre du *sucre de canne* par du *sucre interverti* [**452**] : il en résulte que ces diverses substances ont même loi de dispersion.

Biot reconnut bientôt que sa formule ne pouvait pas s'appliquer exactement à tous les corps et, par exemple, qu'il était impossible de compenser exactement de l'*essence de térébenthine* lévogyre par de l'*essence de citron* dextrogyre : la compensation, quoique approchée pour tous les rayons, n'est pas générale [**453**]. Il découvrit également que les solutions d'*acide tartrique* dans l'eau n'obéissent en rien à la loi des inverses carrés : le pouvoir rotatoire d'une solution de titre $p = 34{,}27$ est maximum en lumière verte, et diminue du vert au violet, à mesure que la longueur d'onde diminue elle-même [**454**]. A la suite de ces recherches, il classait les substances en deux catégories : celles qui obéissent approximativement à la loi des inverses carrés, celles qui n'ont pas la moindre tendance à lui obéir. Ces dernières sont dites avoir une *dispersion anormale*, les premières ont une *dispersion normale*; nous ne nous occuperons pour le moment que des substances à dispersion normale.

133. Formule de Drude à un seul terme. — L'augmentation de la précision des mesures, réalisée depuis Biot, a montré que, *dans aucun cas, la dispersion n'est rigoureusement proportionnelle à l'inverse du carré de la longueur d'onde*, et qu'il est très rare qu'elle ait exactement la même allure pour deux corps différents. Nous avons déjà signalé par exemple (§ 58; cf § 163) les complications introduites en saccharimétrie du fait de la légère différence des dispersions rotatoires du quartz et du sucre : pour des mesures de précision, cette différence est déjà sensible lorsque l'on passe de la radiation jaune du sodium ($\lambda = 5892{,}5$ Å) à la radiation verte du mercure ($\lambda = 5461$ Å), le rapport des rotations étant 0,850 85 pour le quartz et 0,849 22 pour le sucre de canne [**455**], ce qui représente une différence d'environ 2 ‰; la formule de Biot donnerait d'ailleurs un rapport égal à 0,858 90, supérieur de 1 % aux précédents.

Différentes formules, contenant deux constantes au lieu d'une seule,

furent successivement proposées par von Lang [456], Boltzmann [457], Lommel [458]; mais c'étaient là des formules purement empiriques, qui ne permettaient pas d'établir de rapports entre la dispersion rotatoire et les autres propriétés du corps. Aussi a-t-on renoncé à leur emploi lorsque la théorie électronique de Drude eut permis d'établir une formule générale [3]; dans les cas les plus simples, cette formule peut être réduite à un seul terme, contenant deux constantes, de la forme :

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad \text{ou} \quad \frac{1}{[\alpha]} = \frac{1}{A}(\lambda^2 - \lambda_0^2).$$

Elle se réduit d'ailleurs à celle de Biot lorsqu'on y fait $\lambda_0^2 = 0$.

Lowry, Pickard, Kenyon et leurs collaborateurs [459, 460] l'ont vérifiée dans un très grand nombre de cas. Ils emploient, pour représenter les résultats expérimentaux, une méthode graphique qui est la méthode même de Biot, c'est-à-dire qu'ils portent en abscisses les valeurs de λ^2 et en ordonnées celles de $1/[\alpha]$: pour plus de 80 substances étudiées, soit par eux-mêmes, soit par Rupe [461], ils ont trouvé que les points expérimentaux se placent parfaitement sur une droite; l'abscisse du point où cette droite coupe l'axe des longueurs d'onde donne immédiatement la valeur de λ_0. Nous citerons comme exemple la formule donnée par Lowry et Richards [462] pour le *sucre de canne* :

$$[\alpha] = \frac{21,648}{\lambda^2 - 0,0213},$$

qui représente bien toutes les mesures faites entre les longueurs d'onde $\lambda = 0\ \mu, 6708$ et $\lambda = 0\ \mu, 3826$: les écarts entre les valeurs observées et les valeurs calculées par la formule sont presque tous inférieurs à 1 ‰, et leur répartition est nettement accidentelle.

134. Rapport de dispersion. — Si la formule de Drude à un seul terme était rigoureusement exacte, le mieux serait évidemment, pour caractériser la valeur de la dispersion rotatoire d'un corps, de se donner la valeur de λ_0; mais nous verrons, tout à l'heure, que les valeurs de λ_0 ainsi obtenues n'ont pas grande signification. Lorsqu'on veut comparer entre eux divers corps à dispersion normale, on préfère généralement caractériser chacun d'eux par un nombre plus directement relié aux données expérimentales, et on emploie, sous le nom de *rapport de dispersion*, le rapport des pouvoirs rotatoires $[\alpha_1]/[\alpha_2]$ — ou le rapport des rotations α_1/α_2 produites par un même tube — pour deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 (avec $\lambda_1 < \lambda_2$). Les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont d'ailleurs extrêmement variables d'un expérimentateur à l'autre. Les anciens auteurs, opérant par la méthode du spectre cannelé, donnent le rapport α_F/α_C des rotations relatives aux deux raies F et C du

spectre solaire; d'autres, opérant avec des filtres colorés, donnent le rapport α_B/α_R des rotations pour des radiations bleues et rouges, assez mal définies d'ailleurs. Les auteurs modernes emploient des sources monochromatiques, et donnent, soit le rapport $\alpha_{436}/\alpha_{589}$ des rotations pour la raie indigo du mercure et la raie jaune du sodium, soit le rapport $\alpha_{436}/\alpha_{546}$ des rotations pour les deux raies indigo et verte du mercure.

Il ne faut pas oublier, lorsqu'on calcule les rapports de dispersion, que les erreurs expérimentales des deux lectures α_1 et α_2 peuvent s'ajouter lorsqu'on forme leur rapport. Il faut déjà des mesures soignées pour que les rotations α soient déterminées à 1/400 près : l'erreur relative sur le rapport de dispersion $\delta = \alpha_1/\alpha_2$ est alors de l'ordre de 1/200. Pour nous rendre compte de l'importance de cette erreur, cherchons les valeurs extrêmes que peut prendre ce rapport, pour $\lambda_1 = 0\mu{,}436$ et $\lambda_2 = 0\mu{,}546$, en supposant la dispersion rotatoire convenablement représentée par la formule de Drude; on a alors :

$$\delta = \frac{\lambda_2^2 - \lambda_0^2}{\lambda_1^2 - \lambda_0^2}.$$

Si le corps suivait la formule de Biot ($\lambda_0^2 = 0$), on aurait $\delta = \lambda_2^2/\lambda_1^2 = 1{,}58$ le rapport δ est évidemment d'autant plus grand que λ_0 est plus grand mais il est exceptionnel que λ_0^2 atteigne la valeur 0,09, ce qui correspondrai à $\lambda_0 = 0\mu{,}3$, c'est-à-dire à une bande d'absorption située très près du spec tre visible (§ 143) : la valeur maximum que puisse prendre δ est donc 2,1C L'erreur relative sur δ étant de 1/200, l'erreur absolue est 0,01 : elle n'es que cinquante fois plus petite que la variation maximum à attendre. Il e résulte que *la valeur de λ_0^2 que l'on peut calculer à partir de la mesure de n'est connue qu'avec une précision très médiocre*, et même que le calcul devien tout à fait illusoire si les rotations ne sont mesurées qu'à 1/100 près **[46** ou si les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont trop rapprochées.

De plus, il faut tenir compte, dans le calcul de λ_0^2, des erreurs qui peu vent résulter, sur les longueurs d'onde λ_1 et λ_2, d'une purification insuff sante de la lumière monochromatique employée (§§ 79 et 80). On peu toujours tirer des renseignements intéressants, au point de vue physic chimique, de la comparaison des rapports de dispersion obtenus pour dive corps par un même observateur, même si on ne sait pas très bien à quell longueurs d'onde ils correspondent; mais on ne peut pas toujours compar utilement les rapports de dispersion obtenus par deux observateurs diff rents, et surtout *on ne peut chercher à calculer les constantes d'une formu de dispersion qu'à partir de mesures correspondant à des radiations pa faitement connues.* Il est donc essentiel de s'attacher à l'emploi de radiatio faciles à purifier : à ce point de vue de la précision des mesures, les *radi tions dont l'emploi est le plus commode sont celles de l'arc au mercure* (§ 8

et le rapport de dispersion le plus facile à déterminer avec une bonne précision est le rapport $\alpha_{436}/\alpha_{546}$ des rotations correspondant à la raie indigo et à la raie verte du mercure. Il est évident qu'on obtiendrait des rapports plus grands, et par conséquent mieux déterminés en apparence, en remplaçant la raie verte par une raie jaune ou une raie rouge [1] : mais, dans l'état actuel de la technique des radiations monochromatiques, la diminution de précision de la mesure polarimétrique ou l'indétermination de la valeur de λ_2 rend généralement ce gain illusoire.

135. Formule de Drude à plusieurs termes. — La théorie de Drude a pour hypothèse fondamentale l'existence, dans la molécule active, d'électrons qui entrent en vibrations forcées sous l'action du champ électrique alternatif de l'onde électromagnétique qui traverse le corps; chacune des catégories d'électrons possède une période propre déterminée T_i, correspondant à une longueur d'onde $\lambda_i = c\,T_i$. La théorie conduit alors à une formule de dispersion rotatoire qui contient autant de termes qu'il y a de périodes propres différentes, et qui, tant que λ n'est pas trop voisin de l'une des longueurs d'onde λ_i, peut être mise sous la forme :

$$[\alpha] = \frac{A_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \cdots + \frac{A_n}{\lambda^2 - \lambda_n^2}$$

Les oscillations des électrons sont très rapides, et les longueurs d'onde $\lambda_1, \ldots, \lambda_n$ sont en général loin dans l'ultra-violet. Les quantités $\lambda_1^2, \ldots, \lambda_n^2$ sont par conséquent petites devant les valeurs de λ^2; pour des mesures grossières, elles sont négligeables, et, en posant $A = A_1 + \ldots + A_n$, on obtient comme première approximation la formule de Biot, $[\alpha] = A/\lambda^2$. Pour des mesures plus précises, on ne peut pas négliger les quantités $\lambda_1^2, \ldots, \lambda_n^2$; mais il arrive très souvent que les différentes périodes propres diffèrent peu d'une valeur moyenne T_0, de sorte que les erreurs commises en remplaçant les quantités $\lambda_1^2, \ldots, \lambda_n^2$ par la valeur moyenne λ_0^2 sont négligeables : on obtient ainsi, comme seconde approximation, la formule de Drude à un seul terme $[\alpha] = A/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$.

Cette dernière approximation est souvent suffisante lorsque les mesures ne s'étendent qu'à la portion du spectre où l'observation visuelle est possible; elle devient en général insuffisante lorsqu'on étend les mesures à l'ultra-violet, c'est-à-dire quand les longueurs d'onde étudiées λ s'approchent de la plus grande des longueurs d'onde propres λ_1. Les écarts se manifestent alors nettement sur le diagramme de Biot-Lowry $(1/\alpha, \lambda^2)$ par le fait que la ligne représentative devient courbe dans la région des petites

(1) Si l'on employait la raie rouge du lithium ($\lambda = 6708$ Å), la valeur de $\delta = \alpha_{436}/\alpha_{671}$ varierait de $\delta = 2{,}39$ pour la formule de Biot à $\delta = 3{,}66$ pour la formule de Drude avec $\lambda_0^2 = 0{,}09$.

longueurs d'onde [**22**], et il faut adopter une formule à deux termes : c'est ainsi que la rotation de l'*oxalate d'octyle*, qui est bien représentée depuis le rouge jusqu'à la longueur d'onde $\lambda = 0\ \mu, 42$ par la formule de Biot $[\alpha] = 7,855/\lambda^2$, ne peut être représentée correctement jusqu'à $\lambda = 0\ \mu, 40$ que par une formule à deux termes [**464**] :

$$[\alpha] = \frac{10,5}{\lambda^2 - 0,0244} - \frac{2,87}{\lambda^2 - 0,06}.$$

Notons également qu'il existe des cas où la dispersion rotatoire subit l'influence de longueurs d'onde propres situées dans l'infra-rouge [**464**bis] : les valeurs de λ^2 sont alors souvent négligeables devant les λ_i^2, de sorte que les termes correspondants peuvent être réduits à des constantes et la formule mise sous la forme :

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + B,$$

le premier terme étant relatif aux longueurs d'onde propres ultra-violettes.

Il ne faut d'ailleurs pas se faire d'illusions sur la signification des formules ainsi obtenues : *les constantes qui y figurent sont largement arbitraires, et peuvent être notablement modifiées sans que l'accord cesse d'être bon avec l'expérience.* La séparation en deux termes est d'ailleurs particulièrement difficile à reconnaître lorsque les deux constantes A_1 et A_2 qui leur correspondent sont de même signe [**465**], car, dans ce cas, les erreurs faites sur les deux termes en remplaçant λ_1 et λ_2 par la valeur moyenne λ_0 se compensent; on a pourtant pu la reconnaître dans certains cas [**466**], en poussant les mesures assez près de la région des longueurs d'onde λ_1, λ_2.

136. Dispersion du quartz. — Nous donnerons comme exemple de l'application des formules de Drude l'étude de la dispersion rotatoire du quartz, qui a fait l'objet de très nombreuses mesures, aussi bien dans l'infra-rouge (cf. § 86) et l'ultra-violet (cf. § 84) que dans le spectre visible. La première tentative a été faite par Drude lui-même : l'étude de la dispersion de réfraction du quartz lui avait montré que les périodes propres des électrons devaient correspondre à des longueurs d'onde ultra-violettes λ_1 et λ_2 telles que λ_1^2 soit égal à 0,010 627 et que λ_2^2 soit négligeable; d'autre part, le quartz présente dans l'infra-rouge des bandes d'absorption, c'est-à-dire qu'il y existe des centres chargés (électrons ou atomes) dont les périodes propres correspondent à $\lambda_3^2 = 78,22$ et $\lambda_4^2 = 430,6$. Il essaya par suite de représenter la dispersion rotatoire par une formule de la forme :

$$\alpha = \frac{A_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{A_3}{\lambda^2 - \lambda_3^2} + \frac{A_4}{\lambda^2 - \lambda_4^2}.$$

où les quatre quantités λ_1^2, λ_2^2, λ_3^2, λ_4^2 ont les valeurs indiquées, déduites de la dispersion de l'indice de réfraction, et où l'on ne dispose par conséquent que des quatre constantes A_1, A_2, A_3, A_4. Il obtint une représentation satisfaisante en prenant $A_3 = A_4 = 0$, et en écrivant, pour la rotation produite par un millimètre de quartz :

$$\alpha = \frac{12{,}200}{\lambda^2 - 0{,}010\,627} - \frac{5{,}046}{\lambda^2}.$$

De $\lambda = 2\mu{,}14$ à $\lambda = 0\mu{,}219$, l'écart entre les valeurs calculées par cette formule et les valeurs observées ne dépasse qu'exceptionnellement $0^\circ{,}1$, et Drude pouvait l'attribuer à des erreurs de mesures. Mais les progrès de la technique ont rendu ces écarts inacceptables : Lowry, ayant réalisé en 1912 [467] une série de mesures de précision dans le spectre visible, conclut à la nécessité de tenir compte du terme A_3, et donna la formule à trois termes :

$$\alpha = \frac{11{,}6064}{\lambda^2 - 0{,}010\,627} - \frac{4{,}3685}{\lambda^2} + \frac{13{,}42}{\lambda^2 - 78{,}22}.$$

Le dernier terme est d'ailleurs peu important pour les longueurs d'onde étudiées en polarimétrie, qui sont toujours inférieures à 2μ, et il peut pratiquement être remplacé par une quantité constante, égale environ à $-0^\circ{,}2$.

Lorsque Lowry eut étendu ses mesures de précision à la partie ultraviolette du spectre, cette formule se montra elle-même insuffisante : la quantité λ_2^2 ne pouvait plus être négligée, et il fut même nécessaire de modifier la valeur admise pour λ_1^2. Lowry et Adams [468] calculent alors les cinq constantes A_1, A_2, A_3, λ_1^2, λ_2^2 d'après les mesures de dispersion rotatoire, et ils arrivent, en remplaçant le terme relatif à la longueur d'onde propre infra-rouge λ_3 par une constante, à la formule :

$$\alpha = \frac{9{,}5639}{\lambda^2 - 0{,}0127493} - \frac{2{,}3113}{\lambda^2 - 0{,}000974} - 0{,}1905.$$

Cette formule représente bien toutes les mesures depuis $\lambda = 2\mu{,}4$ jusqu'à $\lambda = 0\mu{,}237$, sans qu'il y ait, dans aucune partie de cet intervalle, d'écart systématique supérieur à $0^\circ{,}002$.

Mais, si l'on veut l'appliquer au calcul des rotations mesurées par Duclaux et Jeantet [469] jusqu'à $0\mu{,}185$, on trouve des écarts, inacceptables, de plusieurs degrés : il est possible que le premier terme ne représente que la somme des effets dus à plusieurs catégories d'électrons, dont les périodes propres sont peu différentes, et il faudrait le remplacer par une somme de plusieurs termes pour représenter correctement ces effets pour des longueurs d'onde qui ne sont plus très éloignées de la première de ces longueurs d'onde

propres [1]. Il est probable de même que, si l'on poursuivait les mesures assez loin dans l'infra-rouge, on serait amené à tenir compte, comme dans la dispersion de réfraction, des deux termes relatifs aux longueurs d'onde λ_3 et λ_4. On peut donc certainement conclure que, si la formule de Lowry à trois termes marque un progrès intéressant sur la formule de Drude à deux termes, elle ne saurait néanmoins être considérée comme une formule définitive. A un certain point de vue d'ailleurs, elle marque une régression sur la formule de Drude, puisqu'elle n'établit plus aucune relation entre la dispersion rotatoire et la dispersion de réfraction; mais on peut peut-être simplement en conclure que les formules relatives à cette dernière dispersion, déjà anciennes, auraient besoin d'être revues [**469**^{bis}].

137. Règles concernant la dispersion rotatoire. — Déjà en 1860, Biot attirait l'attention sur la nécessité de mesurer la dispersion rotatoire, propriété aussi essentielle d'une substance active que son pouvoir rotatoire lui-même [**470**]; nous verrons tout à l'heure (§ 144) que la dispersion rotatoire est une propriété encore plus caractéristique d'une espèce chimique que son pouvoir rotatoire. Mais il n'y a guère qu'une trentaine d'années que la mise au point de méthodes pratiques de mesure a permis aux chimistes d'entrer résolument dans cette voie et de multiplier les déterminations. Nous avons déjà cité, dans les paragraphes précédents, quelques-unes des séries les plus importantes de mesures faites sur des corps à dispersion normale; nous citerons encore, parmi les mesures anciennes, des travaux de Guye et de ses élèves [**471**], de Walden [**472**], de Pope et Winmill [**473**] et, parmi les mesures modernes, des travaux de Rupe [**474**], de Pickard et Kenyon [**475**] et de leurs élèves [**476**].

Le matériel expérimental ainsi réuni est déjà assez important pour que certains auteurs aient essayé d'en tirer des conclusions sur les relations entre la dispersion rotatoire et la constitution chimique. Nous citerons, par exemple, à ce point de vue des travaux de Rupe [**477**], Hagenbach [**478**], Bürki [**479**]. Mais l'interprétation des courbes de dispersion qui est à la base de ces travaux n'est pas toujours très sûre; elle suppose quelquefois, de façon plus ou moins implicite, que la dispersion est correctement représentée par une formule de Drude, ou une formule analogue, à un seul terme, et nous avons vu, dans les paragraphes précédents, à quel point il est difficile de savoir s'il en est réellement ainsi, et combien les constantes des formules de dispersion sont en général indéterminées. Aussi semble-t-il que les seules règles qui aient un sens sont les règles qualitatives relatives à la grandeur du rapport de dispersion (§ 134), et qu'il y ait peu de chose à ajouter à celles qu'a énoncées Walden en 1905 [**21**].

(1) Voir une discussion analogue pour la dispersion de réfraction du sulfure de carbone, Bruhat G.) et Pauthenier (M.), *Ann. de Phys.*, **5** (1926), p. 440.

Pour les substances à dispersion normale, le rapport de dispersion ne dépend pas de la température [480], *non plus que du solvant employé et de la concentration* [481] : c'est d'ailleurs là une conséquence de la loi de Biot (§ 106). Il n'y a pas de corps qui suive régulièrement cette loi : mais, lorsque les variations du pouvoir rotatoire spécifique avec l'état physique sont faibles, celles de la dispersion rotatoire, qui sont encore plus faibles, ne peuvent guère être mises en évidence. On en trouvera pourtant des exemples dans les mesures de Molby [482], qui sont poussées jusqu'aux très basses températures : il a pu montrer par exemple que le pouvoir rotatoire spécifique du limonène, qui augmente lorsque la température diminue, augmente plus vite pour les petites longueurs d'onde. On aura une idée de l'ordre de grandeur des variations à attendre par les nombres qu'il donne pour le quartz : quand on refroidit une lame de quartz de + 24° C à — 188° C, sa rotation diminue de 10/400 pour la raie indigo du mercure et de 10/429 pour la raie du sodium, de sorte que le rapport de dispersion $\alpha_{436}/\alpha_{589}$ ne diminue que d'environ 2 pour 1000 pour un abaissement de température de 200°.

Dans une série homologue, le rapport de dispersion est à peu près constant, ou tout au moins le devient rapidement dès qu'on a dépassé les premiers termes; c'est là une conséquence de la règle de Tschugaeff sur la constance des pouvoirs rotatoires moléculaires que nous avons signalée au paragraphe 128.

De même qu'elles modifient toujours le pouvoir rotatoire, *toutes les substitutions modifient plus ou moins le rapport de dispersion*. La modification est d'autant plus grande que la substitution a lieu en un point plus rapproché du carbone asymétrique [483]; la variation est insignifiante lorsque la substitution est effectuée en un point assez distant de ce carbone. Les substitutions qui exaltent le pouvoir rotatoire, telles que l'introduction d'un halogène, la formation d'une double liaison, la substitution d'un noyau aromatique à un radical aliphatique, produisent généralement une augmentation du rapport de dispersion : *la grande dispersion semble souvent liée à une valeur élevée du pouvoir rotatoire*. Cette corrélation est d'ailleurs naturelle pour les corps dont la dispersion est bien représentée par une formule de Drude à un seul terme : lorsque la longueur d'onde propre ultra-violette λ_0 se rapproche du spectre visible, le pouvoir rotatoire et le rapport de dispersion augmentent en même temps.

II. *DISPERSION DES CORPS COLORÉS*

138. Dispersion rotatoire au voisinage d'une bande d'absorption. — Les premières recherches sur la dispersion rotatoire au voisinage d'une bande d'absorption ont été faites par Cotton en 1896 [484] : la figure 187

représente les valeurs de la rotation observées pour la solution de *tartrate complexe de chrome et de potassium* dont nous avons indiqué la préparation au paragraphe 95, et qui présente une bande d'absorption dans le jaune,

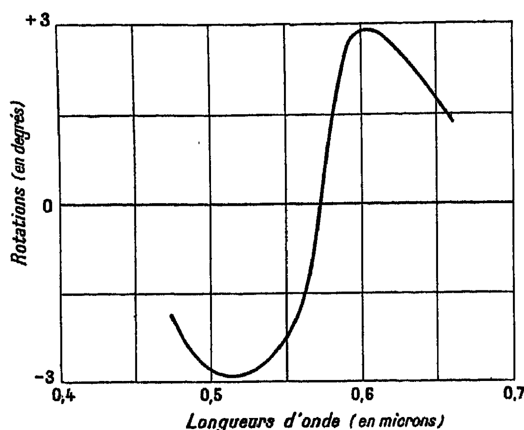


Fig. 187.

avec maximum d'absorption pour la longueur d'onde $\lambda = 589$ mμ. Lorsqu'on fait diminuer la longueur d'onde à partir de l'extrémité rouge du spectre visible, la rotation, droite, va d'abord en croissant en valeur abso-

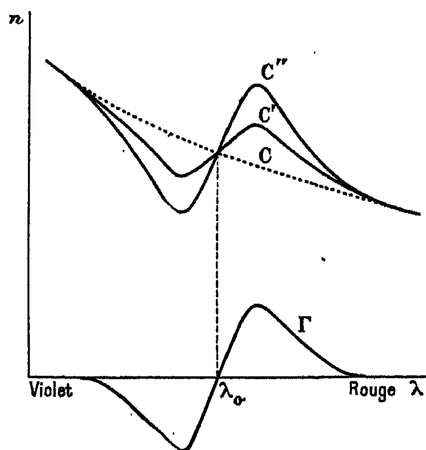


Fig. 188.

lue comme pour une substance à dispersion normale, avec la différence toutefois qu'elle croît beaucoup plus vite que ne l'indique la loi de Biot mais, dès que l'on est entré dans la région d'absorption, la loi de variation devient toute différente : *la rotation passe par un maximum, puis elle diminue et s'annule vers le milieu de la bande d'absorption*; *elle prend*

ensuite des valeurs de signe contraire, passe, en valeur absolue, par un nouveau maximum avant que l'on soit sorti de la région d'absorption et décroît ensuite jusqu'à l'extrémité violette du spectre. C'est ce type de variation qu'on désigne sous le nom d'**effet Cotton.**

Cette forme de la courbe de dispersion rotatoire a été rattachée par Cotton [485] à la dispersion de l'indice de réfraction, qui est bien connue

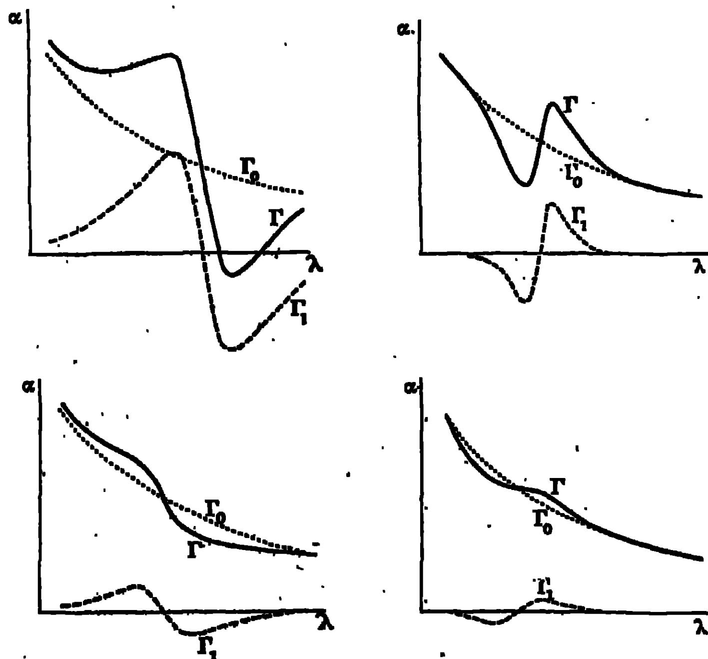


Fig. 189.

par de multiples travaux : lorsqu'on mesure l'indice d'un corps absorbant au voisinage et à l'intérieur d'une bande d'absorption, on obtient, au lieu de la courbe de dispersion normale C tracée en pointillé sur la figure 188, une courbe telle que la courbe C′, dont l'écart à la courbe C représente l'anomalie de dispersion. Nous avons vu (§ 102) que l'activité optique est due à ce que la substance présente deux indices de réfraction différents, n' et n'', pour les vibrations circulaires droites et gauches, la rotation étant donnée par la formule :

$$\alpha = \pi \frac{n'' - n'}{\lambda} l.$$

Supposons alors que les deux courbes de dispersion anomale C′ et C″, relatives aux deux vibrations circulaires inverses, coupent la courbe C pour la même longueur d'onde λ_0 centre de la bande d'absorption, mais

diffèrent par la grandeur de l'anomalie. On voit immédiatement sur la figure que la différence $n'' - n'$, et par conséquent la rotation α, positive pour les longueurs d'onde plus grandes que λ_0, sont négatives pour les longueurs d'onde plus petites; la courbe Γ (fig. 188), qui représente les variations de $(n'' - n')/\lambda$, a exactement la forme trouvée expérimentalement par Cotton (fig. 187).

Il est d'ailleurs certain que la courbe de dispersion normale C doit être elle-même légèrement différente pour les deux vibrations circulaires inverses : la rotation n'est pas nulle en dehors de la bande d'absorption mais y suit une marche représentée par une courbe de dispersion rotatoire normale Γ_0 (fig. 189), correspondant plus ou moins exactement à la loi des inverses carrés de Biot. La superposition de cette rotation à l'effet Cotton, représenté par une courbe Γ_1 analogue à la courbe Γ de la figure 188 donne finalement une courbe de dispersion Γ (fig. 189), qui peut avoir des allures très variées suivant les signes et les grandeurs relatives des deux rotations composantes. La figure 189 représente quelques-unes des formes que peut théoriquement revêtir la courbe de dispersion, et qui ont été effectivement observées : on voit que la rotation peut présenter un maximum, un minimum, ou même plusieurs, qu'elle peut présenter un ou plusieurs changements de signe, mais qu'elle peut aussi être constamment de même sens et varier toujours dans le même sens. *Aucun de ces accidents ne peut donc être considéré comme essentiel et caractérisant l'existence de l'effet Cotton.*

139. Dichroïsme circulaire. — Les propriétés d'un milieu absorbant ne peuvent pas être caractérisées uniquement par la valeur de l'indice de réfraction, c'est-à-dire de la vitesse de propagation de la lumière; il faut y ajouter la valeur de l'**indice d'extinction** $\varkappa$ qui caractérise l'affaiblissement de la lumière par absorption dans ce milieu. Il est défini par la relation :

$$a = a_0 \, e^{-\frac{2\pi\varkappa}{\lambda} l}$$

qui donne la valeur de l'amplitude a de la vibration après la traversée d'une épaisseur l de la substance.

Il est naturel de supposer que, dans un milieu actif absorbant, les deux vibrations circulaires correspondent à deux indices d'extinction différents. C'est ce qu'on exprime en disant que le milieu présente le **dichroïsme circulaire.** *Les deux vibrations circulaires en lesquelles se décompose une vibration rectiligne incidente sont absorbées inégalement*, et les deux vibrations circulaires émergentes (cf. § 102) sont représentées par deux vecteurs tournants OM′ et OM″ de grandeurs différentes (fig. 190) :

$$a' = \frac{a_0}{2} e^{-\frac{2\pi\varkappa' l}{\lambda}} \qquad a'' = \frac{a_0}{2} e^{-\frac{2\pi\varkappa'' l}{\lambda}}$$

La vibration résultante est alors représentée par un vecteur OM, somme géométrique des vecteurs OM′ et OM″, qui ne peut jamais s'annuler; *on montre que le lieu du point M est une ellipse, la vibration résultante est elliptique.* Il est évident que les longueurs des demi-axes de cette ellipse sont égales aux valeurs extrêmes de la longueur OM, c'est-à-dire à la somme $A = a' + a''$ et à la différence $B = a' - a''$; la figure 190 montre d'autre part que *le sens de parcours de l'ellipse est le sens de rotation de la vibration la moins absorbée.*

Le point M atteint le sommet A du grand axe lorsque les deux vecteurs O M′ et OM″ sont tous deux dirigés suivant OA. *L'angle α du grand axe*

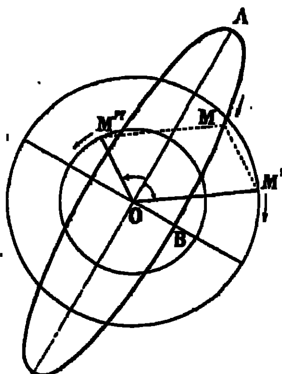


Fig. 190.

OA avec la vibration incidente, qui représente la rotation produite par la substance, est lié au retard de phase produit par la propagation exactement de la même façon que pour les substances transparentes; il est donné, à partir des indices de réfraction ν′ et ν″, par la relation usuelle (§ 102) :

$$\alpha = \pi \frac{(\nu'' - \nu')}{\lambda} l.$$

L'ellipticité de l'ellipse (§ 88) est caractérisée par l'angle φ défini par la relation $\text{tg}\,\varphi = B/A$. La différence des absorptions est toujours très faible, et on peut, en remplaçant les exponentielles par les premiers termes de leur développement en série, écrire :

$$\text{tg}\,\varphi = \frac{B}{A} = \frac{1 - e^{\frac{-2\pi(\varkappa'' - \varkappa')l}{\lambda}}}{1 + e^{\frac{-2\pi(\varkappa'' - \varkappa')l}{\lambda}}} = \frac{2\pi(\varkappa'' - \varkappa')l}{2\lambda}$$

ou :

$$\varphi = \pi \frac{(\varkappa'' - \varkappa')\, l}{\lambda}.$$

La relation obtenue est de la même forme que celle qui donne la rotation : l'*ellipticité est proportionnelle à la longueur traversée et à la différence des indices d'extinction.* Lorsqu'on passe d'une substance à son inverse optique, les deux indices $\varkappa'$ et $\varkappa''$ doivent être permutés, le second corps présentant, pour les vibrations circulaires droites, les propriétés que présentait le premier pour les vibrations gauches; les ellipticités conservent, pour chaque radiation, la même valeur absolue, mais les sens de parcours des ellipses sont inversés.

140. Dichroïsme circulaire et dispersion rotatoire. — L'existence de l'inégalité d'absorption des deux vibrations circulaires inverses a d'abord été reconnue, sur des cristaux de *quartz améthyste*, par Haidinger [**486**] et par Dove [**487**]; mais les premières mesures quantitatives sont celles qui ont été réalisées par Cotton sur des solutions colorées de sels complexes [**484**]. *Le dichroïsme, sensiblement nul à l'extérieur de la bande d'absorption, est maximum au centre de la bande*; la courbe des ellipticités de la figure 191 représente ses variations avec la longueur d'onde pour la solution chromique déjà citée.

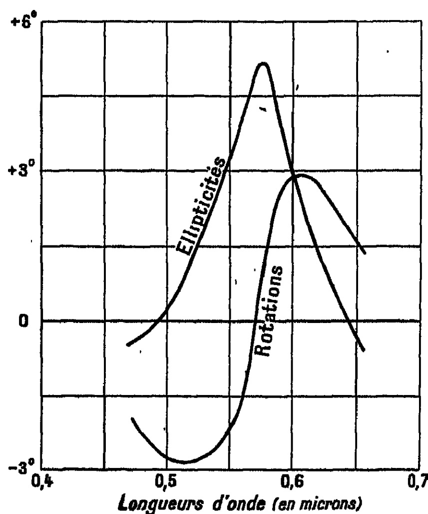


Fig. 191.

L'ellipticité maximum observée, pour une épaisseur de solution de 1 cm, est d'environ 5°, soit 0,087 radian; elle correspond à une différence des indices d'extinction $\varkappa'' - \varkappa'$ très faible, de l'ordre de $1{,}6 \cdot 10^{-6}$. Les valeurs de

ces indices ne dépassent pas 4.10^{-4} : la différence relative, qui est de l'ordre de 1/200, est suffisante pour qu'on puisse la mettre directement en évidence par la comparaison des absorptions pour les deux vibrations circulaires [**484**, **487**bis], mais cette méthode directe ne permet pas de la mesurer avec précision [**483**]; la détermination précise n'est possible que grâce à la grande sensibilité des mesures d'ellipticité par les méthodes de pénombre. Il est probable que des différences notables ne pourraient guère être obtenues que dans des corps présentant le pouvoir rotatoire cristallin; Stumpf [**489**] a signalé certains cristaux liquides qui, lorsqu'on les éclaire avec de la lumière naturelle, transmettent dans le rouge de la lumière polarisée circulairement (cf. § 204) : le dichroïsme est ici tel que l'une des deux vibrations circulaires inverses est complètement absorbée, *la substance se comporte, à l'égard des vibrations circulaires, comme la tourmaline à l'égard des vibrations rectilignes.*

On a reproduit sur la fig. 191, à côté de la courbe des ellipticités, la courbe des rotations, déjà donnée par la figure 187 : la figure schématise ainsi les rapports qui existent entre la dispersion rotatoire et l'ellipticité de la lumière transmise. Du côté rouge de la bande d'absorption, le sens de la rotation est le sens de parcours des ellipses; du côté violet, c'est le sens inverse; on peut encore dire que, *du côté rouge de la bande d'absorption, le rayon le moins absorbé se propage le plus vite*; *du côté violet, c'est l'inverse qui a lieu.* C'est ce qu'on appelle la **règle de Natanson** [**490**]; elle a été rattachée par Cotton [**485**] aux règles relatives à la dispersion de réfraction. Les deux courbes C′ et C″ représentant les deux indices ν' et ν'' (cf. fig. 188) correspondent, en effet, à deux courbes d'absorption K′ et K″ différant par la grandeur des ordonnées; il est naturel d'admettre que celle qui a les ordonnées les plus grandes (K″ sur la figure 192) correspond à la courbe des indices (C″ sur la figure) qui présente les plus grandes anomalies. La figure 192 montre immédiatement que les différences $\nu'' - \nu'$ et $\varkappa'' - \varkappa'$,

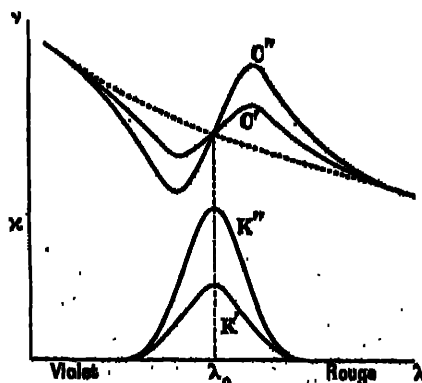


Fig. 192.

c'est-à-dire les rotations α et les ellipticités φ, sont de même sens du côté rouge, et de sens inverses du côté violet de la bande d'absorption : c'est précisément la règle de Natanson.

Nous avons fait remarquer que les caractéristiques usuelles de l'effet Cotton de dispersion rotatoire, telles que l'existence des maxima et des inversions, peuvent être totalement masquées par la dispersion normale due aux autres bandes d'absorption. Il n'en est pas de même pour le dichroïsme circulaire, qui devient extrêmement faible dès qu'on sort de la région d'absorption : si un corps présente plusieurs bandes d'absorption, la courbe des dichroïsmes à l'intérieur d'une de ces bandes est très peu affectée par l'existence des autres bandes. Tout au plus est-elle un peu déplacée, les ordonnées étant toutes augmentées ou diminuées d'une quantité constante : c'est ainsi qu'il est probable que la courbe des ellipticités de la figure 191 résulte de la superposition aux ellipticités positives dues à la bande étudiée d'une ellipticité négative de l'ordre de 40 minutes due aux autres bandes d'absorption; on explique ainsi les changements de signe des ellipticités dont la théorie (§ 141) ne peut pas rendre compte.

Ainsi, *des différents phénomènes — particularités de la courbe de dispersion rotatoire et dichroïsme circulaire — dont l'ensemble constitue l'***effet Cotton,** *le plus facile à reconnaître et à interpréter avec certitude est le dichroïsme circulaire : toute étude de cet effet doit nécessairement comprendre des mesures de dichroïsme circulaire.* Leur exécution n'est d'ailleurs pas plus difficile que celle des mesures de dispersion (§ 99).

141. Formules de Drude. — Nous avons déjà dit (§ 135) que la théorie de Drude prend pour hypothèse fondamentale l'*existence, dans la substance active, d'électrons possédant une période propre déterminée*; s'il n'y a qu'une seule espèce d'électrons, et si leur période propre T_0 correspond à la longueur d'onde $\lambda_0 = c\,T_0$, la dispersion rotatoire, dans les régions de transparence, est représentée par une formule de la forme $\alpha = A/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$. On obtient cette formule en calculant, sous certaines approximations, l'amplitude des vibrations électroniques forcées, de période propre T, que provoque le champ électrique de l'onde de longueur d'onde $\lambda = c\,T$; ces approximations ne sont plus valables lorsque la longueur d'onde λ se rapproche de λ_0; l'amplitude des vibrations forcées devient alors grande, par un effet de résonance, et il faut tenir compte de la dissipation d'énergie due au travail des forces d'amortissement qui agissent sur l'électron. C'est cette dissipation d'énergie qui produit l'absorption de la lumière : à cause de la dissymétrie de l'ensemble des forces qui agissent sur l'électron (§ 131), l'absorption est différente pour les deux vibrations circulaires inverses, et la théorie fournit simultanément les valeurs de la rotation α et de l'ellipticité φ produites par une épaisseur l de la substance :

$$\alpha = \pi \frac{D(\lambda^2 - \lambda_0^2)}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \Gamma^2\lambda^2} l, \qquad \varphi = \pi \frac{D\Gamma\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \Gamma^2\lambda^2} l.$$

On trouvera dans la Thèse de Bruhat [491] une discussion complète de ces formules. En dehors de la bande d'absorption, la différence $\lambda^2 - \lambda_0^2$ est grande par rapport au terme d'amortissement $\Gamma\lambda$, et on peut faire dans les formules $\Gamma\lambda = 0$: l'ellipticité est nulle, et la rotation est donnée par la formule simple de Drude, $\alpha = A/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$, que représente la courbe en pointillé de la figure 193. A l'intérieur de la bande, au contraire, $\lambda^2 - \lambda_0^2$ est petit, et il faut tenir compte du terme $\Gamma\lambda$: on obtient alors les courbes en traits pleins de la figure 193. Tandis que le coefficient D peut être posi-

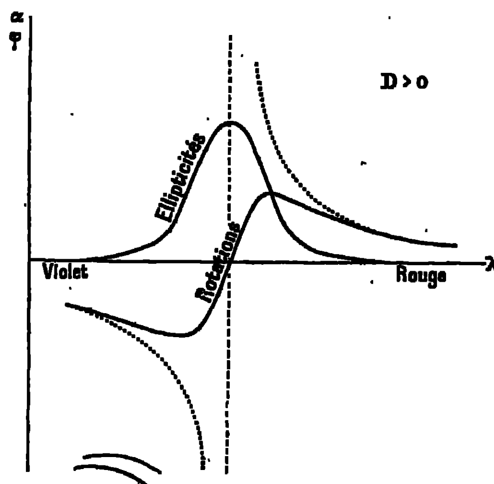


Fig. 193.

tif ou négatif, la constante d'amortissement Γ est essentiellement positive : *le signe de la rotation est donné par la règle de Natanson; elle s'annule et change de signe pour la longueur d'onde λ_0 pour laquelle l'ellipticité est maximum; elle présente, en valeur algébrique, un maximum et un minimum disposés à peu près symétriquement par rapport à λ_0, et correspondant aux longueurs d'onde pour lesquelles l'ellipticité a la moitié de sa valeur maximum; la différence entre la rotation maximum et la rotation minimum est sensiblement égale à l'ellipticité maximum.*

On voit immédiatement que les courbes théoriques de la fig. 193 ont bien même forme que les courbes expérimentales de la figure 191 ; Bruhat a vérifié que l'accord, presque parfait pour le corps auquel se rapporte cette figure, reste satisfaisant pour tous les autres corps étudiés, à condition généralement d'exprimer la rotation par une formule de Drude à plusieurs termes, dont l'un est relatif à la bande λ_0 étudiée, et dont les autres, relatifs à des bandes éloignées, peuvent être pris sous la forme simple des formules de

dispersion normale du paragraphe 135 (cf. fig. 189). Des vérifications analogues ont été faites par Wedeneewa sur la *camphoquinone* [492] : l'accord a été encore satisfaisant, mais il a fallu considérer la bande d'absorption étudiée comme formée par la juxtaposition de plusieurs bandes composantes.

142. Conditions d'existence de l'effet Cotton. — Nous avons dit (§ 131) que l'activité optique est vraisemblablement due au fait que, par suite de la structure dissymétrique de la molécule, certains électrons se trouvent soumis à un système de forces dissymétrique lors du passage de l'onde électromagnétique; nous venons de rappeler que l'absorption sélective est liée à la presque coïncidence des périodes propres des électrons et de la période de la lumière. Une substance quelconque, que ce soit un corps pur ou un mélange, présente des bandes d'absorption pour toutes les longueurs d'onde qui correspondent à la période propre d'une quelconque des catégories d'électrons qu'elle contient; mais elle ne présente l'effet Cotton pour une de ces bandes que si les électrons qui la produisent sont soumis, dans la molécule à laquelle ils appartiennent, à un système de forces dissymétrique.

En particulier, dans *un mélange sans réaction chimique d'un corps actif transparent et d'un corps coloré inactif*, les électrons absorbants appartiennent à une molécule symétrique et ne jouent aucun rôle dans la production de la biréfringence circulaire. *Un tel mélange ne doit pas présenter l'effet Cotton*, et c'est en effet ce qu'a observé Cotton [484] : l'addition d'une substance colorante (fuchsine ou mauvaniline) à une solution de sucre ou de bitartrate de soude ne modifie pas les pouvoirs rotatoires et ne provoque pas l'apparition du dichroïsme. Il y a là une différence très nette entre le dichroïsme circulaire et le dichroïsme cristallin, puisqu'on peut rendre des cristaux transparents dichroïques par leur mélange avec certaines substances colorantes.

Il peut même arriver que, tout en appartenant à la molécule active, les électrons dont la résonance produit l'absorption n'y soient pas liés dissymétriquement, et que l'effet Cotton n'existe pas. Nous citerons à ce propos les travaux de Tschugaeff [493] sur différentes substances organiques, et surtout ceux de Lifschitz [494], sur un certain nombre de sels complexes de cobalt, de nickel et de cuivre avec des bases et des acides actifs. Si le sel complexe est un électrolyte dans lequel le groupe colorant et le groupe dissymétrique sont liés par une valence électrolytique, il n'y a pas effet Cotton : la dissociation électrolytique sépare, en effet, la molécule en un ion actif et un ion absorbant, et la solution est un mélange analogue à ceux dont nous venons de parler. Mais l'effet Cotton n'apparaît pas non plus quand la liaison des deux groupes est faite par une valence

secondaire : quoique appartenant à la même molécule, l'électron absorbant n'est alors pas suffisamment couplé à l'atome asymétrique pour être soumis à des forces dissymétriques. L'effet Cotton apparaît au contraire lorsque la liaison est faite par une valence principale.

Il ne s'agit d'ailleurs là que de règles générales, présentant de nombreuses exceptions; d'autre part, les résultats de Lifschitz sont très incomplets, en ce sens qu'il n'a fait que des mesures de rotation et qu'il n'a pas recherché le dichroïsme, qui est l'élément vraiment caractéristique de l'effet Cotton (§ 140). Ils n'en sont pas moins fort intéressants par les perspectives qu'ils ouvrent : *l'étude de l'effet Cotton doit certainement apporter des renseignements importants pour l'étude de la structure moléculaire des corps absorbants actifs, et en particulier pour la détermination de la nature des liaisons dans les sels complexes.*

143. Relation générale entre l'absorption et la dispersion rotatoire. — Les études sur l'effet Cotton montrent d'une façon indiscutable comment la dispersion rotatoire est profondément modifiée par l'existence de l'ab-

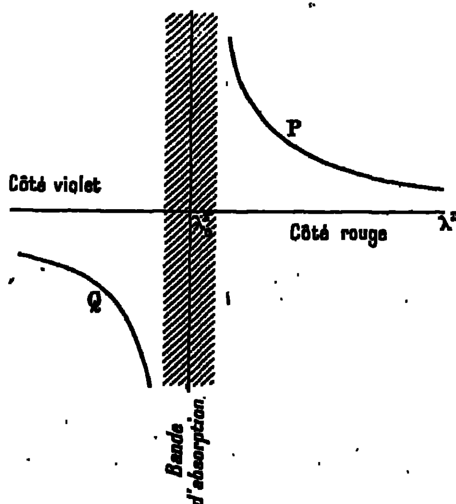


Fig. 194.

sorption. La dispersion rotatoire correspondant à cet effet était autrefois appelée une dispersion anormale : il semble préférable de renoncer à cette expression, car la théorie de Drude montre qu'il s'agit là d'un phénomène parfaitement normal, qui doit être présenté par tous les corps actifs dans la région des longueurs d'onde qui correspond à la période propre des électrons qui produisent le pouvoir rotatoire. Certains auteurs, Rupe en particulier, ont prétendu qu'il n'y avait pas de relation entre l'absorption

spectrale et l'allure de la dispersion rotatoire; il ne semble pas que cette

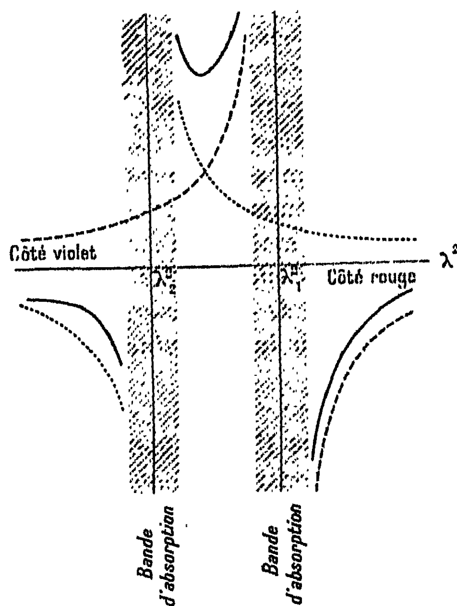


Fig. 195.

opinion puisse être soutenue; il faut seulement remarquer, comme nous l'avons fait au paragraphe précédent, que certaines bandes d'absorption peuvent ne pas influer sur le pouvoir rotatoire.

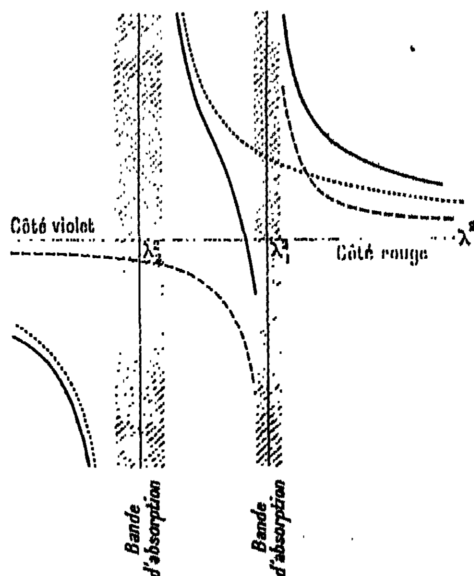


Fig. 196.

Mais les vérifications de la théorie de Drude sont maintenant assez nombreuses pour qu'on puisse affirmer que *la dispersion rotatoire est dans tous les cas représentée par une somme de termes dont chacun correspond à une bande d'absorption.* Si la dispersion va généralement en croissant du rouge au violet, c'est que les bandes d'absorption qui correspondent aux électrons actifs se trouvent en général assez loin dans l'ultra-violet : la partie observée de la courbe des rotations correspond à la branche P de l'hyperbole $A/(\lambda^2-\lambda_0^2)$ de la figure 194. On peut penser avec Jaeger [495] qu'il n'existe pas, à proprement parler, de substances à dispersion normale, et que tous les corps actifs présenteraient des maxima ou des inversions de la rotation si on pouvait les étudier dans l'ensemble du spectre. Si, en

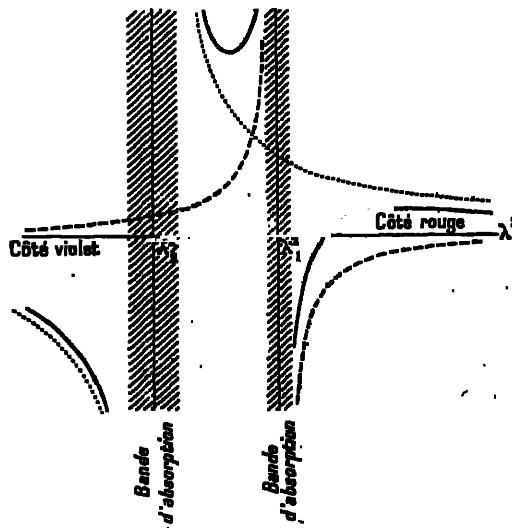


Fig. 197.

particulier, on étudiait un corps présentant une seule bande d'absorption pour des longueurs d'onde ultra-violettes inférieures à la longueur d'onde propre λ_0, on se trouverait sur la branche Q de l'hyperbole et le pouvoir rotatoire irait toujours en décroissant, en valeur absolue, en même temps que la longueur d'onde.

D'autre part, une molécule dissymétrique peut contenir plusieurs catégories d'électrons, correspondant à des longueurs d'onde propres différentes. La rotation s'obtient en ajoutant les rotations produites par chaque catégorie d'électrons : cette superposition est représentée, pour deux bandes actives, par les courbes de dispersion des figures 195 à 197, où les courbes en traits ponctués et en traits pointillés représentent les rotations composantes et la courbe en traits pleins les rotations résultantes. Ces courbes mettent en évidence le fait, signalé pour la première fois par Tschugaeff [496], que

la coexistence de deux catégories d'électrons peut produire, même dans les régions de transparence, des anomalies, telles que des inversions et des maxima du pouvoir rotatoire (cf. § 148).

III. *DISPERSION ROTATOIRE DES MÉLANGES*

144. Définition de l'espèce chimique. — Une espèce chimique active peut exister sous deux formes différentes, inverses optiques l'une de l'autre; pour une radiation quelconque, ces deux formes présentent des pouvoirs rotatoires $[\alpha]$ et $-[\alpha]$ égaux en valeur absolue et de signes contraires. Considérons un mélange, en proportions inégales, des deux inverses optiques, soit sous forme de liquide pur, soit en dissolution dans un liquide inactif, et désignons par x et $1-x$ les titres du mélange par rapport aux deux inverses optiques. Son *pouvoir rotatoire spécifique apparent* pour la radiation considérée est (§ 108) :

$$[\alpha'] = x\,[\alpha] - (1-x)\,[\alpha] = (2x-1)\,[\alpha].$$

Il varie de $-[\alpha]$ à $+[\alpha]$ lorsque le titre x varie de 0 à 1.

Calculons maintenant la dispersion rotatoire du mélange : le rapport de dispersion pour les deux radiations auxquelles correspondent les pouvoirs rotatoires $[\alpha_1]$ et $[\alpha_2]$ du premier isomère est :

$$\frac{[\alpha'_1]}{[\alpha'_2]} = \frac{(2x-1)\,[\alpha_1]}{(2x-1)\,[\alpha_2]} = \frac{[\alpha_1]}{[\alpha_2]}.$$

Il est indépendant du titre x : *la dispersion rotatoire d'un mélange de deux inverses optiques est toujours égale à celle des deux variétés actives.* Cette règle, énoncée par Darmois [**497**], a été vérifiée par lui sur un grand nombre de corps, notamment dans le cas, particulièrement complexe, de l'acide tartrique (§ 117). Tous les mélanges des deux inverses optiques doivent être considérés comme formant une même espèce chimique, puisqu'ils ont mêmes propriétés physiques et chimiques (cf. § 115) : on peut donc dire que *la véritable caractéristique de l'espèce chimique n'est pas son pouvoir rotatoire pour telle ou telle couleur, mais bien sa dispersion rotatoire.* C'est là un fait d'autant plus important que de nombreuses réactions qui, théoriquement, devraient donner l'un des antipodes à l'état pur, fournissent en réalité un mélange des deux par suite d'une racémisation partielle (§ 121) : la mesure de la dispersion rotatoire permet, même dans ce cas, de caractériser le produit obtenu.

Citons quelques exemples d'applications :

Les différents *camphres* artificiels ont des pouvoirs rotatoires très variables, mais ont toujours même dispersion : ils sont formés d'une même substance, plus ou moins racémisée au cours de sa préparation [**497**].

L'hydrogénation des *pinènes* naturels extraits des essences de térébenthine donne des hydrures dont le pouvoir rotatoire varie de + 22°,7 à — 22°,7, mais qui ont même rapport de dispersion [**498**] : tous ces hydrures appartiennent à la même espèce chimique, et les deux pinènes α et β ne diffèrent que par la place de la double liaison.

On a décrit pendant vingt ans, dans les traités de Chimie, une *menthone* gauche et une *menthone* droite, ayant des pouvoirs rotatoires à peu près égaux en valeur absolue, qu'on considérait généralement comme des inverses optiques. Tschugaeff a montré [**499**] qu'elles ont des rapports de dispersion différents, ce qui prouve définitivement que ce ne sont pas des inverses optiques.

145. Diagramme de Darmois. — Considérons maintenant un mélange de deux corps différents présentant, pour une certaine radiation, les pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha']$ et $[\alpha'']$, et soient x et $1 - x$ les titres. Le pouvoir rotatoire spécifique apparent du mélange est :

$$[\alpha] = x\,[\alpha'] + (1 - x)\,[\alpha''].$$

Il est compris entre $[\alpha']$ et $[\alpha'']$, et l'on a :

$$\frac{[\alpha'] - [\alpha]}{[\alpha] - [\alpha'']} = \frac{1 - x}{x}.$$

Traçons (fig. 198) les courbes de dispersion rotatoire des deux cons-

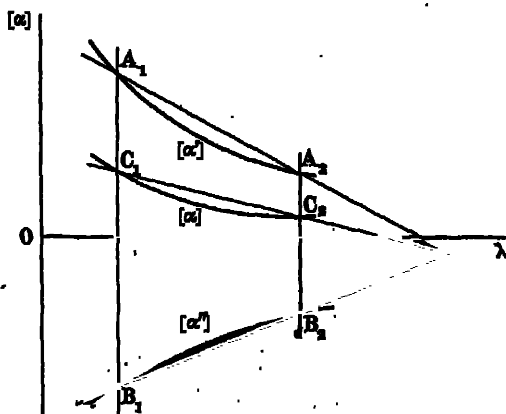


Fig. 198.

tituants et du mélange et soient A, B, C les points où elles coupent une même ordonnée : les quantités $[\alpha'] - [\alpha]$ et $[\alpha] - [\alpha'']$ sont représentées par les longueurs C A et C B, et la relation que nous venons d'obtenir exprime que le rapport CA/CB ne dépend que de x et est indépendant de

la longueur d'onde λ. *Les trois courbes partagent toutes les ordonnées dans le même rapport*; l'application de cette règle permet de construire toutes les courbes de la série correspondant à toutes les valeurs possibles de x, à partir de deux quelconques d'entre elles. De même, si, au cours de séparations par distillation ou cristallisation fractionnées, un mélange se résout en fractions dont les courbes de dispersion présentent entre elles la relation ci-dessus, il y aura de fortes chances pour qu'il ne contienne que deux constituants.

Darmois d'une part [**497**], Armstrong et Walker d'autre part [**500**], ont donné à cette relation géométrique une forme plus simple; nous ne décrirons que le diagramme de Darmois, dont la construction est plus naturelle. Considérons (fig. 198) deux ordonnées correspondant aux deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 : l'égalité des rapports C_1A_1/C_1B_1 et C_2A_2/C_2B_2 exprime que *les trois droites* A_1A_2, B_1B_2 *et* C_1C_2 *sont concourantes.* Pour représenter les différents mélanges, on porte sur deux droites parallèles o_1y_1, o_2y_2 (fig. 199), tracées à une distance quelconque l'une de l'autre, leurs

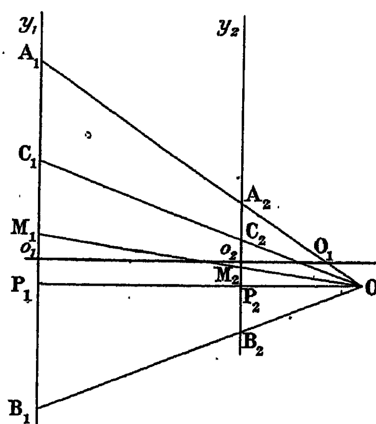


Fig. 199.

pouvoirs rotatoires spécifiques apparents pour deux radiations différentes : à un mélange quelconque correspond une droite C_1 C_2 passant par le point de rencontre O des deux droites A_1 A_2, B_1 B_2 qui correspondent aux deux corps purs, *l'ensemble de tous les mélanges possibles de ces deux corps est représenté par un faisceau de droites concourantes.*

146. Applications du diagramme de Darmois. — La considération de tels diagrammes a permis à Darmois de montrer que toutes les fractions obtenues en distillant une essence de térébenthine sont des mélanges de deux constituants, un constituant droit, le *pinène* α, et un constituant gauche, le *pinène* β. Aux trois essences de térébenthine des Landes, d'Amé-

ique et d'Allemagne correspondent trois faisceaux de droites qui ont une lroite commune $B_1 B_2$: les trois essences contiennent le même pinène β. Au contraire, les droites relatives au pinène α sont différentes dans les trois essences, mais elles passent par le même point O_1 de l'axe des longueurs l'onde (fig. 199), c'est-à-dire que les rapports de dispersion $o_1 A_1/o_2 A_2$;ont les mêmes pour les trois pinènes α : d'après ce que nous avons vu au paragraphe précédent, cela veut dire que ces trois pinènes constituent une seule espèce chimique, mais sont des mélanges en proportions différentes de ses deux inverses optiques. *L'étude par les moyens purement chimiques du problème de la constitution des essences de térébenthine n'avait jamais conduit qu'à des résultats incertains : les mesures polarimétriques en ont au contraire apporté la solution complète.*

Inversement, une fois connus les pouvoirs rotatoires spécifiques des deux pinènes, la mesure des pouvoirs rotatoires spécifiques apparents pour deux radiations permet de les doser dans une essence quelconque. Soient $A_1 A_2$ et $B_1 B_2$ (fig. 200) les droites correspondant au pinène α dex-

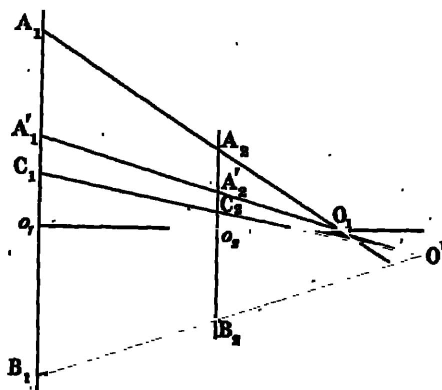


Fig. 200.

trogyre et au pinène β lévogyre purs, et soit $C_1 C_2$ la droite correspondant au mélange étudié. Ce mélange contient le pinène β (droite $B_1 B_2$), et un certain pinène α, dont la droite représentative doit passer à la fois par le point O_1, caractéristique de l'espèce chimique pinène α, et par O', sommet du faisceau défini par les droites $B_1 B_2$ et $C_1 C_2$: on peut donc tracer sur le diagramme la droite représentative $A'_1 A'_2 O_1 O'$. Les proportions de pinène β et de pinène α dans le mélange sont données immédiatement par le rapport $C_1 B_1/C_1 A'_1$; les proportions des deux pinènes α droit et gauche se déduisent facilement du rapport $o_1 A'_1/o_1 A_1$. *Le dosage polarimétrique est beaucoup plus sûr que le dosage chimique*, car les réactions chimiques des pinènes sont rarement quantitatives; c'est ainsi que Dupont [501], employant la méthode polarimétrique, a trouvé que l'essence des Landes con-

tient 27 % de pinène.β, alors que les dosages chimiques indiquent 3 % au maximum.

Les mêmes méthodes ont permis à Darmois de montrer que le *bornéol* de synthèse est, en réalité, un mélange de bornéol et d'isobornéol partiellement racémisé, et de doser ces différents constituants. Ici encore, le dosage polarimétrique est plus sûr que le dosage chimique : pour un certain bornéol de synthèse, pour lequel Hesse indiquait, par un dosage chimique, une proportion de 5 % d'isobornéol, Vavon et Berton [**502**] ont trouvé une proportion de 40 % d'isobornéol, résultat dont l'exactitude s'est trouvée vérifiée par l'oxydation du bornéol.

147. Dispersion anormale des mélanges. — Le diagramme de la figure 199 permet immédiatement de se rendre compte que *le mélange de deux corps actifs, l'un droit et l'autre gauche, peut présenter une dispersion anormale si les deux composants ont des dispersions différentes* : c'est là un fait qui avait déjà été reconnu par Biot [**503**] sur des solutions de *camphre* dans l'essence de térébenthine.

Le mélange auquel correspond la droite O M_1M_2 présente des rotations de sens opposé pour les deux radiations λ_1 et λ_2 : il est certain que sa rotation s'annule pour une certaine valeur de la longueur d'onde comprise entre λ_1 et λ_2. Le mélange auquel correspond la droite O P_1 P_2 présente des rotations égales pour les deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 : sa rotation passe certainement par un maximum ou un minimum entre ces deux longueurs d'onde.

On vérifiera facilement ces résultats en construisant la courbe de dispersion rotatoire du mélange à partir de celle des corps purs, suivant la règle du partage des ordonnées que schématise la figure 198. Au point de vue des formules, si les dispersions rotatoires des corps purs sont bien représentées par des formules de Drude à un seul terme $[\alpha_1] = A_1/(\lambda^2 - \lambda_1^2)$ et $[\alpha_2] = A_2/(\lambda^2 - \lambda_2^2)$, celle du mélange est représentée par une relation de la forme :

$$[\alpha] = \frac{A'_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A'_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}.$$

Les courbes de dispersion rotatoire d'un mélange de deux corps actifs ont même forme que celles d'une substance pure dont la molécule contient deux catégories différentes d'électrons actifs. Le cas le plus fréquent est celui où les deux longueurs d'onde propre λ_1 et λ_2 se trouvent dans l'ultra-violet, et où l'observation porte uniquement sur des longueurs d'onde plus grandes : les courbes des figures 195 à 197 montrent que les anomalies telles que le changement de signe ou le passage par un maximum ne peuvent alors se produire que si les deux constantes A'_1 et A'_2 sont de signes contraires (fig. 197).

148. Les différents types de dispersion rotatoire. — Nous avons vu (§ 132) que Biot classait les corps actifs en deux catégories, ceux dont la dispersion rotatoire suit approximativement la loi de l'inverse du carré de la longueur d'onde, ceux qui n'ont pas la moindre tendance à lui obéir : il distinguait ainsi la *dispersion rotatoire normale* et la *dispersion rotatoire anormale*. Les expériences de Cotton et les travaux théoriques de Drude ont montré (§ 143) que la loi de l'inverse des carrés n'a pas une signification générale; Lowry a alors essayé de classer les corps en deux catégories, suivant que leur dispersion rotatoire peut être représentée ou non par une formule de Drude à un seul terme : il distingue ainsi la *dispersion rotatoire simple* et la *dispersion rotatoire complexe* [**504**]. Nous avons vu (§§ 135 et 136) que cette distinction n'a pas grand sens.

Mais il n'en est pas moins vrai qu'il y a des corps parfaitement transparents, qui se distinguent nettement par l'existence de particularités remarquables, tels que des maxima et des inversions, dans leur courbe de dispersion rotatoire : leur dispersion appartient à la fois au type anormal de Biot et au type complexe de Lowry, elle est représentée par une formule de Drude à deux coefficients de signes contraires. Dans certains cas, où la molécule est formée par l'association de deux radicaux dissymétriques, il est naturel d'admettre que les deux termes de la formule de Drude correspondent à la coexistence, dans la molécule, de deux catégories d'électrons appartenant à ces deux radicaux : c'est la *dispersion anormale par superposition optique* qui a été mise en évidence d'abord par Tschugaeff [**505**], puis par Lowry et Cutter [**506**] ainsi que par Rupe et Kopp [**507**]; mais il est d'autres cas où cette coexistence paraît peu probable. On peut alors penser que la molécule à l'état liquide ou à l'état dissous n'est pas toujours celle que représente la formule chimique du corps, et que le liquide étudié contient en réalité deux types de molécules actives, par exemple deux formes isomères ou polymères en équilibre entre elles : la dispersion complexe serait celle d'un mélange de deux substances actives différentes (§ 147).

IV. *LES ANOMALIES DE LA DISPERSION ET LES ÉCARTS A LA LOI DE BIOT*

149. Possibilité d'une interprétation physico-chimique. — Revenons maintenant à la loi de Biot (§ 106) sur laquelle repose la définition du pouvoir rotatoire spécifique. Il existe (§ 111) un certain nombre de corps actifs pour lesquels cette loi est vérifiée avec une assez bonne approximation : il est naturel de penser qu'ils sont constitués par une seule espèce de molécules, parfaitement définie. Les faibles variations du pouvoir rotatoire qu'ils présentent lorsqu'on fait varier la température, la nature du solvant ou

la concentration seraient dus, d'après de Mallemann [**508**], à une dilatation des molécules elles-mêmes; la théorie de de Mallemann indique, en effet, que le pouvoir rotatoire varie très rapidement avec l'écartement des atomes dans la molécule (§ 131), et les petites variations que nous envisageons ici correspondent à des déformations excessivement faibles que l'on peut expliquer par la modification des actions mutuelles entre les molécules consécutive à la dilatation thermique ou à l'interposition du solvant.

Mais il existe d'autres substances pour lesquelles le pouvoir rotatoire spécifique subit des variations considérables avec la température, la nature du solvant et la concentration. Leur nombre est tel que Landolt avait proposé de rejeter purement et simplement la loi de Biot : il est clair qu'une telle négation ne pouvait qu'être stérile, et il n'en saurait plus être question après les importants résultats qu'a fournis dans l'étude des mélanges l'emploi du diagramme de Darmois, expression géométrique de la loi de Biot. *Il faut donc admettre que les écarts considérables dont nous parlons ici sont dus à des changements profonds dans la nature de la molécule active, et leur chercher une interprétation physico-chimique* : l'idée première en est due à Arndtsen [**509**], qui proposa dès 1858 d'expliquer par la coexistence de deux isomères actifs de signes opposés les diverses anomalies de l'acide tartrique.

Nous allons, dans les paragraphes suivants, indiquer quelques-unes des interprétations qui ont été proposées, dans différents cas, de cette modification physico-chimique. Malheureusement, malgré les exemples de Biot et d'Arndtsen, trop d'études ont été faites en ne mesurant que le pouvoir rotatoire pour la raie D; leurs conclusions ne pourront être considérées comme définitives que lorsqu'elles auront été confirmées par la mesure des dispersions rotatoires, véritable clé de l'étude des mélanges. *Lorsque la variabilité du pouvoir rotatoire conduit à soupçonner l'existence d'un mélange, il faut, pour que cette hypothèse soit admissible, que ses variations pour deux radiations distinctes s'ordonnent suivant un diagramme de Darmois. Inversement, on cherche quelquefois* (§ 148) *à interpréter une dispersion complexe par la coexistence de deux molécules actives : cette hypothèse n'a d'intérêt que si le pouvoir rotatoire spécifique est variable avec les conditions physiques.*

150. Résultats expérimentaux concernant l'acide tartrique. — L'anomalie de la dispersion rotatoire et la variation importante du pouvoir rotatoire spécifique avec la concentration et la nature du solvant ont été observées pour la première fois par Biot [**454**] sur l'acide tartrique : ce corps est un de ceux qui ont été le plus étudiés par la suite, et il faudrait un livre entier pour rapporter toutes les mesures faites sur l'acide tartrique, ses sels et ses éthers-sels. Comme nous aurons souvent l'occasion de le prendre

comme exemple, nous résumerons ici les principaux résultats obtenus, dans des conditions extrêmement variées, par Arndtsen [509] et les auteurs qui lui ont succédé [510 à 527].

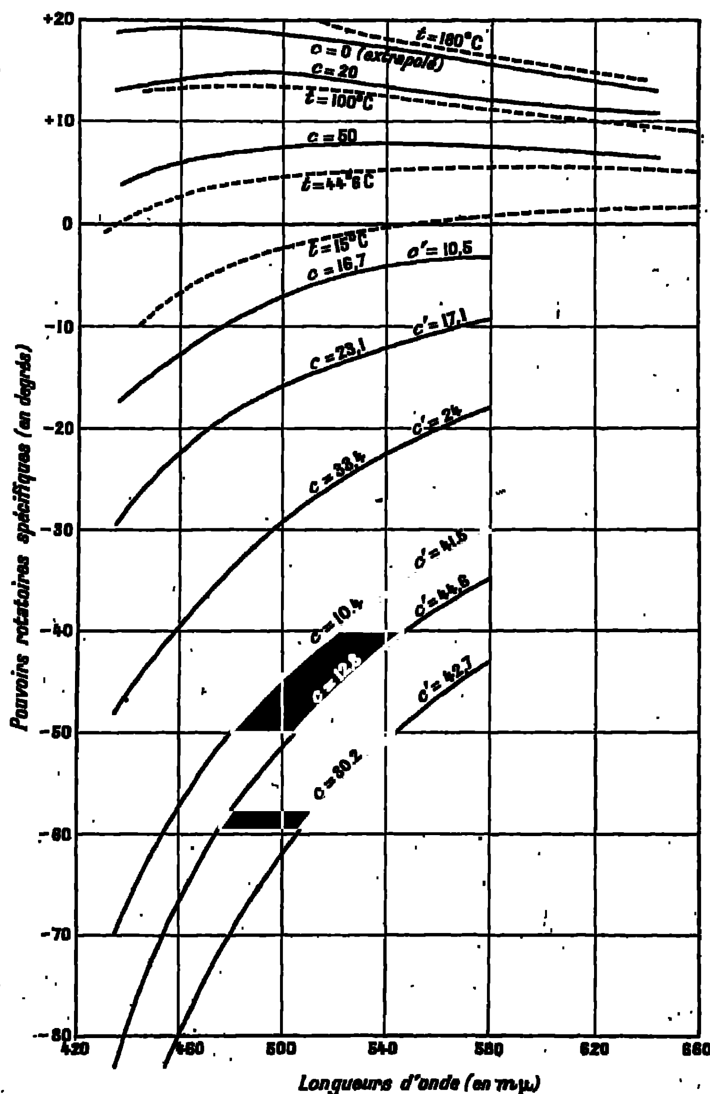


Fig. 201.

L'essentiel de ces résultats est représenté par le faisceau des courbes de dispersion de la figure 201 : les courbes en traits pleins sont les courbes de dispersion de l'acide en solution aqueuse à diverses concentrations déterminées par Lowry et Austin [518], puis les courbes de dispersion dans des

solutions de chlorure de calcium, de concentration c en acide tartrique et c' en chlorure de calcium, déterminées par de Mallemann [**517**]; les courbes en traits interrompus sont les courbes de dispersion de l'acide pur surfondu à diverses températures déterminées par Bruhat [**516**]. Leur ensemble suggère immédiatement l'idée d'un mélange en proportions variables de deux corps, un corps dextrogyre à faible dispersion, existant surtout dans l'acide surfondu à haute température et dans les solutions étendues, un corps lévogyre à forte dispersion, existant surtout dans les solutions concentrées ou les solutions salines.

Arndtsen a établi, et Lowry et Austin ont confirmé que, pour une radiation quelconque, *le pouvoir rotatoire spécifique en solution aqueuse est une fonction linéaire du titre* : il en résulte immédiatement que *les points relatifs à deux radiations quelconques se disposent sur un diagramme de Darmois à droites concourantes.* C'est ce diagramme que reproduit, d'après de Mallemann [**517**], la figure 202, relative aux radiations 0μ,578 et 0μ,436 du mercure. Les droites en traits ponctués se rapportent aux solutions d'acide dans l'eau pure, les autres aux solutions contenant les sels neutres indiqués sur la figure : leur ensemble se dispose bien sur le même diagramme et il semble que l'on puisse en conclure que les phénomènes, en présence de sels neutres comme dans l'eau pure, peuvent être interprétés par la coexistence de deux corps. Cette conclusion ne peut toutefois pas être maintenue, d'après les mesures réalisées par Descamps [**521**] dans l'ultra-violet : les droites correspondant, pour ces dernières radiations, aux solutions contenant des sels minéraux ne se coupent pas en un même point, et ces solutions ne peuvent pas être considérées comme des mélanges de deux corps actifs.

Mais les solutions aqueuses donnent, même dans l'ultra-violet, des diagrammes à droites concourantes, et l'hypothèse des deux constituants reste peut-être valable pour ces solutions. Le rapport de dispersion qu'il faut attribuer, d'après le diagramme de la figure 202, au corps lévogyre, est de l'ordre de 2,2; il semble qu'on peut l'identifier à l'acide tartrique tel qu'il existe dans ses cristaux : Longchambon [**523**] a, en effet, montré que ces cristaux sont caractérisés par un rapport de dispersion égal à 2,14, auquel correspond la droite en traits ponctués de la figure 202.

On est beaucoup moins renseigné sur la valeur de la dispersion qui peut correspondre à la forme dextrogyre. L'extrapolation des formules linéaires donne, pour une concentration nulle, un rapport de dispersion $\alpha_{436}/\alpha_{578}$ égal à 1,30, donc encore nettement anormal : Lowry et Austin [**524**] en concluent que la solution infiniment diluée contient encore un mélange des deux constituants. Cette extrapolation n'a d'ailleurs pas de sens physique; on sait depuis Bremer [**525**] que, *pour les solutions à moins de* 5 %, *le pouvoir rotatoire croît plus vite que ne l'indiquent les formules*

linéaires : ces formules donnent, poùr une concentration nulle, un pouvoir rotatoire limite pour le jaune de l'ordre de 15°, alors que Longchambon et Darmois ont observé, pour une solution à 0,006 25%, un pouvoir rotatoire de 24° [519]. Il paraît certain que cet accroissement est dû à la dissociation

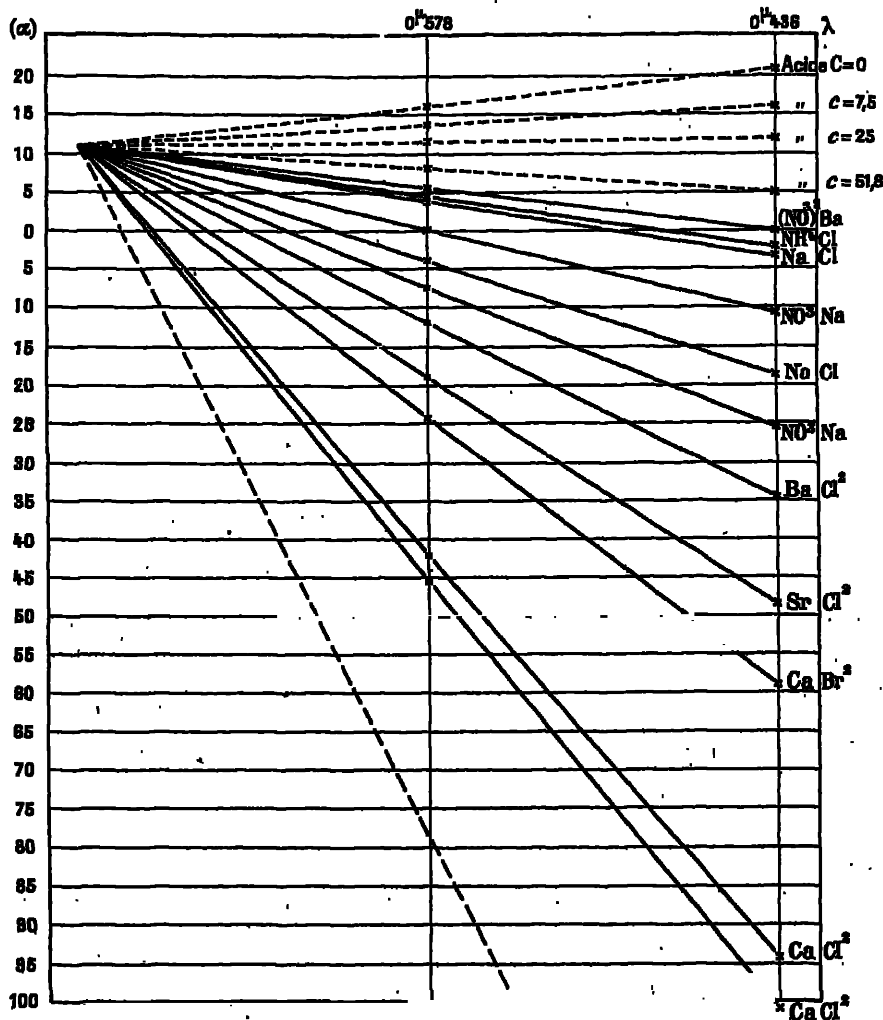


Fig. 202.

électrolytique de l'acide tartrique (cf. § 151), mais il est difficile de savoir quel rapport existe entre l'ion tartrique et le constituant dextrogyre, à cause du peu de précision des mesures faites sur les solutions très étendues; pourtant, les mesures de Darmois [522] sur des solutions contenant du chlorure de calcium semblent indiquer que l'ion tartrique se comporte comme un troisième composant, ayant une dispersion différente des deux autres.

Il n'a pas non plus été possible de déduire de l'étude des tartrates aut chose que l'ordre de grandeur du pouvoir rotatoire moléculaire de l'i tartrique : bien que, d'après les théories modernes des électrolytes, l tartrates neutres soient entièrement dissociés en solution, les différen tartrates alcalins donnent des rapports de dispersion nettement différent Il y a peut-être aussi deux espèces d'ions tartriques bivalents, comme l'i diquent le fait que le pouvoir rotatoire d'un tartrate alcalin est netteme modifié par l'addition d'un sel neutre inactif à la solution [**522**], et aussi fait que les rotations des solutions de tartrates neutres présentent d maxima et des changements de signe dans l'ultra-violet [**521**, **521** bis].

Nous reparlerons, dans les paragraphes suivants, des diverses hyp thèses qui ont été faites concernant la structure des deux formes de l'aci tartrique : on verra que le problème est loin d'être résolu. Signalons d'a leurs que nous avons laissé de côté les phénomènes produits par l'additic de corps tels que l'acide borique, le tungstate ou le molybdate de soud phénomènes que Lucas [**520**] interprète, grâce à une généralisation c diagramme de Darmois, par l'hypothèse de l'existence de trois formes c l'acide tartrique.

151. Dissociation électrolytique. — Landolt a établi expérimental ment, dès 1873, que les différents tartrates neutres possèdent à peu pr le même pouvoir rotatoire moléculaire [**528**], et Oudemans montra pe après que le pouvoir rotatoire d'un alcaloïde tel que la *quinamine* ne dépen pas de l'acide auquel il est combiné [**529**]. Ces faits expérimentaux furer facilement interprétés par Hädrich [**530**] lorsque Arrhénius eut énoncé théorie de la dissociation électrolytique : un sel tel que le tartrate de sodiun en solution dans l'eau, est entièrement dissocié en ions tartriques et ior sodium; ces derniers étant inactifs, la rotation observée est due uniquemer aux ions tartriques, et est indépendante de la nature de l'ion métallique. est impossible de citer ici les très nombreuses mesures qui ont été faites su des électrolytes actifs : elles ont en général confirmé le fait que *le pouvo rotatoire moléculaire d'un électrolyte en solution suffisamment étendue est ég à la somme des pouvoirs rotatoires moléculaires des deux ions séparés* [**531**

Il n'en est pas nécessairement de même en solution concentrée : c'e ainsi par exemple que, d'après des mesures de Schneider [**532**], les malat neutres de sodium et de potassium, qui ont même pouvoir rotatoire mol culaire dans les solutions à moins de 10 %, présentent des rotations d signes contraires dans des solutions à 50 %. L'interprétation en est év demment que la dissociation électrolytique n'est complète que dans le solutions très étendues; les solutions concentrées, renfermant à la fois d ions maliques et des molécules neutres, peuvent avoir des pouvoirs rot toires très différents.

Pour l'acide tartrique, la dissociation électrolytique n'intervient que pour les dilutions déjà très grandes : les écarts à la loi linéaire d'Arndtsen (§ 150) n'apparaissent que pour les solutions à moins de 5 %. Il n'est pas douteux que la dissociation électrolytique est insignifiante pour les solutions de titre supérieur à 0,05, comme l'indiquent d'ailleurs les mesures cryométriques de Raoult, et que c'est à son apparition que sont dus les accroissements rapides du pouvoir rotatoire constatés pour les titres inférieurs : le pouvoir rotatoire en solution infiniment étendue aurait, non pas la valeur 15° déduite de la loi linéaire relative aux solutions concentrées, mais une valeur de l'ordre de 40°, correspondant au pouvoir rotatoire de l'ion tartrique dans les tartrates neutres.

On a naturellement cherché à relier les variations du pouvoir rotatoire spécifique des électrolytes faibles au degré de dissociation, qui permet d'exprimer les proportions relatives d'ions et de molécules non dissociées, et par conséquent de calculer le pouvoir rotatoire par la règle des mélanges. La difficulté est de déterminer le degré de dissociation; pendant un certain temps, on a essayé de l'évaluer par des mesures de conductivité électrique, mais les résultats obtenus ont été assez contradictoires [**533**] : les théories modernes des électrolytes nous ont appris que les mesures de conductivité n'ont pas grande signification.

On a obtenu des résultats plus intéressants par l'emploi des méthodes modernes de mesures d'acidité (mesure de p_H) dans le cas des bases actives en présence de proportions variables d'acides inactifs, ou d'acides actifs en présence de bases inactives. C'est ainsi que M^lle Liquier [**534**] a trouvé que la rotation de l'asparagine était la même en présence de différents acides, pourvu que p_H reprenne la même valeur, que Vlès et Vellinger [**535**] ont trouvé que la rotation de l'*acide tartrique* et de l'*acide malique* en présence de quantités croissantes de soude variait bien, en fonction de p_H, suivant la loi que fait prévoir la théorie de la dissociation des acides bibasiques. Les mesures de p_H ont également permis à M^lle Liquier [**534**] d'expliquer les variations du pouvoir rotatoire des sels de *quinine* ou *d'asparagine* par addition de sels inactifs, à Darmois [**522**] d'expliquer les variations du pouvoir rotatoire des solutions étendues d'acide tartrique en présence de chlorure de calcium.

Signalons en passant que certains auteurs ont aussi envisagé, dans des cas particuliers, l'hypothèse de *dissociations non électrolytiques* : il n'est pas douteux que certaines substances, en solution dans l'eau, subissent une hydrolyse analogue à la saponification des éthers-sels [**530, 536, 537**]; on a aussi, ce qui est plus discutable, émis l'hypothèse que certains éthers-sels, en solution benzénique, se dissocient en deux anhydrides [**538**].

152. Combinaison avec le solvant. — On a cherché, dans certains cas,

à expliquer les variations du pouvoir rotatoire en solution en admettant que la molécule active peut se combiner aux molécules du solvant pour donner un complexe de pouvoir rotatoire différent : la première idée de cette hypothèse revient à Biot [**454**], qui proposait d'expliquer par la formation d'hydrates les anomalies des solutions d'acide tartrique; il est d'ailleurs certain aujourd'hui qu'elle ne saurait être exacte dans ce cas particulier, puisque les mêmes anomalies se retrouvent pour l'acide tartrique étudié à l'état surfondu, c'est-à-dire sans aucun dissolvant. Rayman [**539**] a de même admis que certains sucres, en solution dans l'eau ou dans l'alcool, peuvent donner des hydrates ou des alcoolates; on a aussi envisagé l'existence de combinaisons de la *nicotine* avec l'eau [**540**], de l'*essence de térébenthine* avec le sulfure de carbone [**536**], du *tartrate de propyle* avec le benzène [**541**], de certains *alcaloïdes* avec les alcools éthylique et méthylique ou avec le benzène [**542**].

Il est certain que certaines solutions, lorsqu'on les fait cristalliser, laissent déposer des cristaux dont la formule correspond à de telles combinaisons; c'est en général par l'étude de cette cristallisation que l'on a été conduit à supposer qu'il existe dans la solution des complexes ayant même formule que les cristaux qu'elle laisse déposer : rien n'est moins sûr, d'après ce que nous savons à l'heure actuelle sur la structure des cristaux et leurs conditions d'équilibre avec les solutions. Il existe pourtant quelquefois des raisons plus sérieuses de penser à l'existence de combinaisons dans les solutions : par exemple la grande quantité de chaleur dégagée par la dissolution de la *nicotine* dans l'eau et l'existence d'un maximum de densité pour une certaine concentration de la solution semblent bien indiquer la formation d'une combinaison [**543**]; malheureusement, la loi de variation du pouvoir rotatoire ne s'accorde pas du tout avec la loi de variation de la densité, de telle sorte qu'il est douteux que la formation de l'hydrate influe sur la rotation.

Il est d'ailleurs à remarquer que, si l'on applique la loi d'action de masse à l'étude de l'équilibre des molécules hydratées et des molécules non hydratées, on trouve que leurs nombres doivent être dans un rapport constant dès que la solution est un peu étendue [**544**]. *L'hypothèse des combinaisons avec le dissolvant ne permet donc guère d'interpréter les variations avec la concentration, lorsque ces variations se poursuivent jusqu'aux dilutions très grandes.* Par contre, elle paraît s'imposer lorsqu'une substance active se comporte de façon nettement différente dans des solvants différents : c'est par exemple le cas du *rhamnose*, qui est lévogyre en solution dans les alcools avec lesquels il peut donner des alcoolates, tandis qu'il est dextrogyre en solution dans l'eau [**545**] ou dans l'alcool isopropylique, avec lequel il ne forme pas d'alcoolate [**546**].

153. Polymérisation. — La polymérisation des substances actives en solution est également une des hypothèses par lesquelles Biot proposait d'expliquer les variations du pouvoir rotatoire avec la concentration; c'est aussi une de celles qui ont été le plus souvent envisagées, surtout depuis que l'on sait déterminer, par les mesures cryométriques ou ébullio-métriques, les masses moléculaires des substances en solution. Ces dernières mesures donnent, en effet, souvent des valeurs de la masse moléculaire supérieures à la valeur normale qui correspond à la formule chimique : il doit alors y avoir en solution association des molécules pour former des molécules complexes, dont le pouvoir rotatoire est différent de celui des molécules simples; les variations du pouvoir rotatoire avec la concentration et la nature du solvant proviennent de la variation de la proportion de molécules complexes. L'on peut encore invoquer la même raison pour expliquer les variations avec la température du pouvoir rotatoire spécifique des liquides purs; la masse moléculaire sera ici déduite, par la méthode d'Eötvös-Ramsay, de la mesure de la constante capillaire.

Pour que l'explication ait un sens, il serait désirable qu'il existât une corrélation quantitative entre les variations de la masse moléculaire observées par les méthodes physico-chimiques et les variations du pouvoir rotatoire spécifique apparent. De nombreux auteurs **[538, 547** à **550]** ont cherché, dans différents cas, à établir l'existence de cette corrélation; mais il n'est presque aucune conclusion de leurs mémoires qui n'ait été contredite par d'autres auteurs [**540, 551** à **555**]. On trouvera un résumé des travaux antérieurs à 1905 dans l'exposé de Walden [**21**], exposé qui a donné lieu à une assez longue discussion, dans laquelle sont intervenus surtout, outre Walden [**556**], Winther [**557**] et Patterson [**558** à **560**]. L'ensemble du matériel expérimental ainsi réuni montre qu'il y a certainement des cas où, en passant d'un solvant à l'autre, on observe des changements de masse moléculaire sans changement de pouvoir rotatoire et des changements de pouvoir rotatoire sans changement de masse moléculaire; mais il y a souvent concomitance des deux variations, les solvants se rangeant dans le même ordre, qu'on les classe suivant la suite croissante des masses moléculaires ou des pouvoirs rotatoires d'une même substance active. Les relations ainsi obtenues ne sont que de nature qualitative et souffrent de nombreuses exceptions : nous pouvons conclure, comme Walden en 1905, que l'*association des molécules actives en dissolution a certainement une influence sur le pouvoir rotatoire, mais que cette influence n'est ni la seule, ni peut-être même la plus importante.*

Les molécules complexes envisagées par les auteurs que nous venons de citer sont des associations relativement simples, formées par exemple de deux molécules normales; d'autres auteurs ont envisagé, avec Wyrouboff [**561**], la possibilité de l'existence d'agrégats plus importants, ayant

une structure analogue à celle d'un élément cristallin. Ils peuvent alors avoir un pouvoir rotatoire spécifique très élevé, analogue à celui d'un cristal, et il suffit, pour produire une modification appréciable du pouvoir rotatoire, qu'il s'en forme une très faible quantité, insuffisante à modifier d'une façon appréciable la masse moléculaire moyenne déterminée par les mesures cryométriques. L'hypothèse de l'existence de tels éléments a été développée par Nasini et Gennari [**562**] pour l'*acide malique*, et par Bruhat [**516**] pour l'*acide tartrique* : les solutions concentrées, l'acide surfondu à basse température contiendraient une certaine proportion de molécules cristallines lévogyres à forte dispersion. Ces vues semblent confirmées par l'identité, admise aujourd'hui, du constituant lévogyre des solutions et de l'acide tel qu'il existe dans ses cristaux (§ 150); elles sont en contradiction avec les résultats tirés par de Mallemann [**517**] de l'application de la loi d'action de masse à la formation des molécules complexes : pour rendre compte de la loi linéaire de variation du pouvoir rotatoire avec le titre, il faut que le complexe soit simplement une molécule double. Elles sont surtout en contradiction avec les idées modernes sur la structure cristalline, et doivent par suite être abandonnées.

154. Isomérie dynamique. — Les nombreuses études relatives à la polymérisation des substances actives ont en fin de compte conduit à des résultats assez décevants, puisqu'il n'a jamais été possible d'établir définitivement l'existence d'un polymère. Aussi, les auteurs modernes semblent-ils presque tous renoncer à cette interprétation et rechercher l'explication des anomalies de dispersion et de l'influence du solvant dans l'hypothèse de l'existence de deux isomères de même masse moléculaire : le phénomène se rapproche ainsi de celui qui se traduit pour certains corps, comme le *glucose* (§ 113) ou le *nitrocamphre* [**563**], par l'existence de la mutarotation.

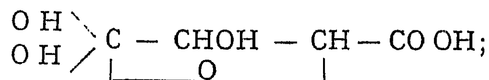
Mais, si l'existence des isomères est indubitable lorsque la mutarotation permet de suivre la transformation chimique qui fait passer de l'un à l'autre, elle reste toujours douteuse lorsque l'absence de mutarotation oblige à admettre que cette transformation est instantanée.

Il resterait d'ailleurs à savoir en quoi diffère la structure moléculaire des deux isomères. Dans le cas de l'acide tartrique,



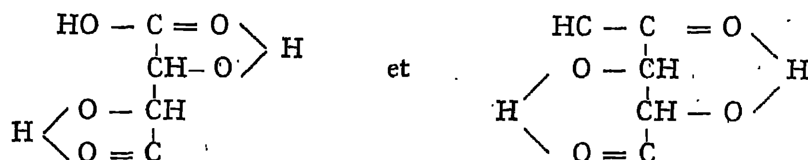
COOH — CHOH — CHOH — COOH,

Armstrong et Walker [**500**] attribuent à l'isomère la formule lactonique :



Lowry et Austin [**564**] font appel à la notion de bivalence de l'hydrogène et

proposent d'attribuer aux deux isomères de l'acide tartrique les formules :



tandis que Pickard et Kenyon [555] proposent d'admettre que les éthers-sels peuvent contenir l'un ou l'autre des deux radicaux :



le passage du premier au second s'effectuant par élévation de la température.

Il faut d'ailleurs noter que, si l'hypothèse de l'isomérie dynamique permet de rendre compte de l'influence de la température et de la nature du solvant, elle ne semble pas pouvoir rendre compte, si du moins on admet que l'équilibre est réglé par la loi d'action de masse, des variations du pouvoir rotatoire spécifique avec la concentration.

Devant ces difficultés de l'interprétation chimique, les auteurs français préfèrent chercher une explication qui rentre mieux dans le cadre des théories modernes sur la structure de la matière, en partant du principe de la liaison mobile, d'après lequel *les deux tétraèdres qui correspondent aux atomes asymétriques peuvent tourner librement autour de la droite qui les joint.* La rotation qu'on observe est la moyenne des rotations qui correspondent aux différentes positions possibles : l'anomalie de dispersion provient de ce que ces différentes rotations n'ont pas la même dispersion, les variations avec la concentration proviennent de ce que certaines positions sont plus ou moins privilégiées par les actions mutuelles des molécules. Darmois [565] justifie cette hypothèse en montrant que les anomalies disparaissent dans les *complexes molybdomaliques* où la molécule d'acide malique est liée par ses trois groupes oxhydriles, ce qui rend la rotation impossible. Bruhat et Pauthenier [566] remarquent que le pouvoir rotatoire des cristaux d'acide tartrique doit correspondre à une seule des positions possibles, les différents atomes étant maintenus immobiles par l'action des forces de cohésion cristalline; dans la solution, les molécules d'acide tartrique, dont le moment électrique est certainement assez fort, ont une tendance à former des groupes analogues à des files de doublets, à l'intérieur desquels existent des forces de cohésion de même nature que dans le cristal, et cette tendance est d'autant plus marquée que la concentration est plus forte et la constante diélectrique du solvant plus faible. Longchambon [519] fait remar-

quer que, dans l'ion divalent, les deux radicaux porteurs des charges doivent se placer aux antipodes; Darmois [522] interprète les variations du pouvoir rotatoire des tartrates alcalins en présence de sels neutres inactifs en supposant que l'ion tartrique se déforme sous l'action du champ électrique des ions positifs. Enfin Lucas [520] a essayé de préciser les valeurs des pouvoirs rotatoires correspondant aux différentes configurations possibles.

Ainsi, dans le cas type de l'acide tartrique et de ses éthers-sels, où les diagrammes semblent montrer, de façon indubitable, l'existence d'un mélange, toutes les hypothèses que la chimie peut suggérer ont été successivement envisagées, et toutes semblent avoir été successivement écartées. C'est à des modifications dans la structure interne de la molécule que l'on semble maintenant vouloir demander l'explication des phénomènes, modifications qui seraient provoquées par les actions mutuelles des molécules. Mais la structure des molécules et leurs actions mutuelles au sein des solutions sont encore bien mal connues : il n'est pas possible de savoir aujourd'hui si les progrès de nos connaissances à ce sujet viendront dans l'avenir confirmer ce point de vue, ou s'ils ne forceront pas un jour à rejeter cette hypothèse comme toutes celles qui l'ont précédée.

CHAPITRE X

LES PRINCIPAUX DOSAGES POLARIMÉTRIQUES

I. *GÉNÉRALITÉS SUR LES DOSAGES POLARIMÉTRIQUES*

155. Formules générales. — Nous avons déjà indiqué au paragraphe 109 le principe du dosage polarimétrique d'un corps dont on connaît le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$. Si une certaine solution de ce corps, examinée dans un tube de longueur l décimètres, donne une rotation α, la *concentration* de la solution, c'est-à-dire la masse de corps actif par centimètre cube, est :

$$c = \frac{\alpha}{[\alpha]\, l}.$$

Si l'on a préparé la dissolution en dissolvant une masse M d'un mélange solide ou liquide dans un volume total V de solution, le *titre du mélange*. c'est-à-dire la masse de substance active qu'en contient 1 gramme, est

$$x = \frac{\alpha\, V}{[\alpha]\, M\, l}.$$

Si l'on désire obtenir la *concentration* C *pour* 100 cm³ *de solution* ou *le titre* X *pour* 100 *g du mélange*, il faut multiplier par 100 les expressions précédentes :

$$C = \frac{100\, \alpha}{[\alpha]\, l}, \qquad X = \frac{100\, \alpha\, V}{[\alpha]\, M\, l}.$$

Enfin, si la masse dissoute M contient plusieurs substances actives, de pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha_1]$, $[\alpha_2]$,..., la mesure de la rotation α fournit, entre les titres X, Y... pour 100 de ces substances, la relation :

$$\alpha = \frac{M\, l}{100\, V}\left([\alpha_1]\, X + [\alpha_2]\, Y + \cdots\right)$$

Ces formules supposent que les corps à doser suivent exactement la loi de Biot : nous indiquerons plus loin comment on peut, par des formules de correction, tenir compte des faibles variations du pouvoir rotatoire spécifique avec la concentration que présentent des corps comme le saccharose ou le glucose. Lorsque les variations sont plus grandes, on peut utiliser aux calculs des formules empiriques analogues à celles du paragra-

phe III; si par exemple, dans l'intervalle de concentration qui correspond aux mesures courantes, le pouvoir rotatoire spécifique est donné par une formule :

$$[\alpha] = a + b\,c,$$

la rotation observée sous une longueur l est :

$$\alpha = a\,l\,c + b\,l\,c^2,$$

et on a :

$$c = \frac{-a\,l + \sqrt{a^2\,l^2 + 4\,b\,l\,\alpha}}{2\,b\,l} = \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4\,b\,\alpha/l}}{2\,b}.$$

Si le coefficient b n'est pas trop grand, on obtient, par un développement en série, la formule :

$$c = \frac{1}{a}\cdot\frac{\alpha}{l} - \frac{b}{a^3}\left(\frac{\alpha}{l}\right)^2.$$

Des formules de ces types ont été données par Landolt pour le camphre et la nicotine [**568**]; on peut aussi, comme l'a fait Popovici pour la nicotine [**573**], dresser à l'avance un tableau de correspondance entre les valeurs de α et celles de c.

156. Emplois des dosages polarimétriques. — Les dosages polarimétriques sont extrêmement rapides, n'exigent pas de manipulations chimiques compliquées, ne détruisent pas la matière dosée : *Aussi les emploie-t-on toujours pour reconnaître la pureté d'une substance active quelconque*, et les a-t-on proposés pour le dosage dans les produits complexes naturels ou industriels d'un très grand nombre de substances actives, parmi lesquelles nous pouvons citer, en dehors des sucres, le *camphre* [**567, 568**], les *alcaloïdes du quinquina* [**569** à **571**], la *cocaïne* [**572**], la *nicotine* [**568**, **573**], les *pyroxyles* [**574**], l'*amidon* [**575**].

Le dosage précis n'est pas possible lorsqu'il s'agit de corps mal définis : pour l'*amidon*, par exemple, le pouvoir rotatoire spécifique varie d'un échantillon à l'autre, et les différents auteurs donnent des formules dont les coefficients diffèrent assez notablement. Les dosages polarimétriques n'ont alors qu'une valeur d'indication; ils donnent pourtant des résultats intéressants lorsqu'on opère toujours dans les mêmes conditions et qu'on compare une série de dosages relatifs à la même espèce d'amidon, par exemple une série de dosages de l'amidon dans la farine ou de l'amidon dans les pommes de terre. D'autre part, il est évident que le dosage polarimétrique ne fournit aucun renseignement intéressant lorsque la substance active est susceptible d'être partiellement racémisée, comme c'est le cas pour le camphre artificiel.

Il ne faut d'ailleurs pas oublier que les produits naturels contiennent souvent un mélange de plus de deux substances actives, de sorte que l'analyse polarimétrique ne fournit pas un nombre d'équations suffisant pour déterminer les titres par rapport à ces diverses substances. C'est ce qui se produit, par exemple, pour les *alcaloïdes du quinquina* : il faut alors nécessairement commencer par une analyse chimique conduite suivant les méthodes ordinaires; le dosage polarimétrique n'en est pas moins précieux pour contrôler les résultats de l'analyse chimique et vérifier la pureté des alcaloïdes qu'elle a permis de séparer.

Les mesures polarimétriques sont d'ailleurs toujours extrêmement utiles, parce qu'elles permettent de suivre constamment les fractionnements effectués et les réactions chimiques réalisées. C'est ainsi que Vèzes et Dupont [**576**] ont montré qu'elles permettent facilement de reconnaître la plupart des *fraudes de l'essence de térébenthine française*, en séparant par distillation l'essence en cinq fractions d'égal volume : la présence d'adultérants volatils abaisse notablement le pouvoir rotatoire de la fraction de tête, celle d'adultérants non volatils celui de la fraction de queue, et des formules empiriques permettent d'évaluer la proportion d'adultérants d'après les différences entre ces pouvoirs rotatoires et celui de la fraction de cœur. C'est ainsi que les mesures des rotations des sucres des végétaux, et de leurs variations au cours de l'action de différents ferments, ont permis à Bourquelot [**577**] de réaliser un ensemble de travaux extrêmement importants sur les *glucosides*, et d'isoler un grand nombre de corps nouveaux : les mesures polarimétriques fournissent, dans l'étude du produit naturel, des ordres de grandeur qui suffisent à caractériser l'existence du glucoside, et servent de guide au cours des réactions biochimiques destinées à l'isoler, puis à en effectuer la synthèse.

Les quelques indications que nous venons de donner suffisent à montrer que, dans chaque cas, l'étude d'un dosage polarimétrique comporte d'abord l'étude des moyens propres à séparer la substance active, à la faire passer à l'état dissous, et à obtenir une solution transparente permettant les mesures. C'est là une véritable étude de Chimie qui sortirait du cadre de ce traité : c'est pourquoi nous nous bornerons au cas, particulièrement important, du dosage des sucres, et nous insisterons particulièrement sur le côté physique et général de la question, en nous bornant à des indications sommaires sur la préparation des solutions et l'application aux diverses matières alimentaires.

II. *DOSAGE DU SACCHAROSE PAR POLARISATION DIRECTE*

157. Degré saccharimétrique. — *Tous les calculs relatifs au dosage polarimétrique du saccharose* (sucre de canne ou sucre de betteraves) *sont*

résumés par les formules du paragraphe 155. Mais ce dosage est tellement important, sa répétition est si fréquente dans les sucreries et les raffineries, qu'on a reconnu la nécessité de fixer un mode opératoire et un mode de graduation de l'appareil de mesure permettant d'obtenir le titre X pour 100 par une lecture directe. Comme d'autre part cette détermination est à la base de toutes les transactions et de toutes les tarifications fiscales ou douanières, on a essayé de définir ce mode opératoire d'une façon qui puisse être appliquée exactement de la même manière par tous les laboratoires, et on a essayé, sans grand succès d'ailleurs, de faire reconnaître les mêmes définitions par les laboratoires officiels de tous les pays intéressés.

Le principe des diverses définitions est en somme le suivant : on convient d'employer toujours la même masse M_0 de la substance à essayer, masse qu'on appelle la **charge-type,** de la dissoudre toujours dans le même volume V_0, et de mesurer la rotation toujours sous la même longueur l_0. En admettant que le pouvoir rotatoire du sucre a une valeur $[\alpha]$ réellement constante, on a, en désignant par K une constante :

$$X = \frac{100\ V_0}{[\alpha]\ M_0\ l_0}\,\alpha = \frac{\alpha}{K} \qquad \left(K = \frac{[\alpha]\,M_0\,l_0}{100\ V_0}\right).$$

Dans un polarimètre à cercle divisé (§ 51), on lit directement, en lumière monochromatique, la rotation α : il faut connaître la constante K pour la lumière étudiée, et une multiplication par $1/K$ donne X. Pour qu'on n'ait pas à faire cette multiplication, le constructeur ajoute sur le cercle une graduation dont chaque division vaut K degrés, la valeur K étant celle qui correspond à la radiation jaune du sodium : si la rotation pour cette radiation est n divisions de cette graduation, on a $\alpha = Kn$ degrés et :

$$X = n.$$

La lecture de la division saccharimétrique du polarimètre, employé en lumière du sodium, donne directement le titre X *pour* 100.

Dans les saccharimètres à lumière blanche (§ 59), la lecture de la rotation est remplacée par la mesure du déplacement du coin de quartz qui sert à la compenser : ici encore, les constructeurs choisissent la longueur des divisions de la règle divisée sur laquelle se fait cette mesure de façon qu'un déplacement égal à 1 division augmente de K degrés la rotation du compensateur en lumière du sodium. Un déplacement de n divisions compense encore pour cette radiation une rotation $\alpha = Kn$ et *la lecture de la division saccharimétrique donne directement le titre* X *pour* 100.

En réalité, pour les raisons que nous développerons au cours des paragraphes suivants, le titre X n'est généralement pas rigoureusement égal à la lecture n de l'échelle saccharimétrique : c'est pourquoi on donne un

nom spécial au nombre n lu sur l'appareil, qu'on appelle le nombre de *degrés saccharimétriques* de la substance; pour le distinguer du degré d'angle, nous représenterons le degré saccharimétrique par l'abréviation S : le saccharose pur correspondrait, s'il n'y avait pas de corrections, à la lecture 100 S.

La valeur de la division de la graduation dépend du choix fait par le constructeur pour la constante K, c'est-à-dire du choix des quantités M_0, l_0, V_0, qui sont entièrement arbitraires, et de la valeur adoptée pour le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$, qui n'est connu qu'avec une certaine approximation. Si l'on opère soigneusement avec les mêmes valeurs de M_0, l_0, V_0 qui ont servi à établir la graduation de l'appareil, le degré saccharimétrique lu représente le titre en saccharose avec une approximation — de l'ordre du millième — suffisante dans presque tous les cas.

Si, au lieu d'utiliser les grandeurs M_0, l_0, V_0 *indiquées par le constructeur, on utilise, pour une raison quelconque, d'autres quantités* M, l, V, *et si on obtient une division n, la rotation* α *et le titre* X *sont :*

$$\alpha = Kn = n\frac{[\alpha]\,M_0\,l_0}{100\,V_0}, \qquad X = \frac{100\,\alpha\,V}{[\alpha]\,M\,l} = n\,\frac{V}{V_0}\,\frac{M_0}{M}\,\frac{l_0}{l}.$$

Si, avec un appareil à charge type $M_0 = 16{,}29$, on a employé une solution dans laquelle on a dissous, dans 100 cm³, une masse M = 10 g, il faut multiplier la lecture n par le facteur $M/M_0 = 1{,}629$.

Toutes les échelles employées aujourd'hui sont définies par le volume $V_0 = 100$ cm³ et la longueur $l_0 = 20$ cm. Si par exemple on a dissous la charge type dans un volume V = 500 cm³, il faut, pour avoir le titre X, multiplier la division lue par le facteur $V/V_0 = 5$. Si, après avoir préparé la solution normale, on lui a ajouté un réactif portant son volume à V = 110 cm³, il faut multiplier par le facteur $V/V_0 = 1{,}1$; on évite ce calcul en employant alors un tube de longueur $l = 22$ cm, de façon à avoir $l/l_0 = 1{,}1$ et $Vl_0/V_0\,l = 1$.

158. Échelle française. — Dès le début de la construction des saccharimètres, on a adopté pour le volume de dissolution $V_0 = 100$ cm³ et pour la longueur du tube polarimétrique $l_0 = 2$ dm. Mais la valeur de $[\alpha]$ était mal connue, et il n'était pas possible de fixer la constante K par la formule du paragraphe précédent : on a cherché à éviter cette difficulté en prenant, par définition, comme point 100 de l'échelle française celui qui correspond à la rotation produite, pour les rayons jaunes du sodium, par une plaque de quartz de 1 mm d'épaisseur à 20° C.

Il restait à indiquer aux opérateurs quelle valeur de la charge type M_0 ils devaient prendre pour obtenir un degré saccharimétrique égal au titre. Clerget avait indiqué 16 g, 51 [578], puis 16 g ,47 et 16 g, 35 ; Girard et

de Luynes en 1875 ont indiqué 16 g, 19 [**579**]; enfin, à la suite des mesures de Mascart et Bénard [**580**], *la Commission des sucres et des alcools du ministère des Finances fixa la valeur de la charge-type à* 16 g, 29 : *c'est le chiffre qui est encore officiellement employé en France dans tous les laboratoires des Finances, les pesées étant toujours faites dans l'air avec des poids en laiton; cette charge-type doit être dissoute dans une quantité d'eau telle que le volume total de la solution à* 20° C *soit égal à* 100 cm³ *et la solution doit être examinée à* 20° C *dans un tube de* 2 dm.

La définition primitive faisait de plus intervenir, pour l'établissement de la graduation, l'emploi d'une lame de quartz d'épaisseur donnée : elle n'avait pas grand sens, parce que, pour une telle lame, la mesure de la rotation est plus précise que celle de l'épaisseur. Il fut donc également décidé, sur le rapport de Mascart, que, *dans les polarimètres à cercle divisé,* 100 *degrés saccharimétriques vaudraient* 21°40′, décision qui ne fit d'ailleurs que consacrer l'habitude déjà prise par tous les constructeurs français. Ainsi, *dans les polarimètres français construits pour la charge-type* 16,29, *le degré saccharimétrique vaut, par définition,* 0°,216 67 et la constante K est égale à 0,216 67; d'autre part l_0 est égal à 2, et la charge-type de 16 g, 29, pesée dans l'air avec des poids en laiton, représente, en réalité, à cause de la correction de poussée, une masse $M_0 = 16{,}29 \times 1{,}000\,61 = 16$ g, 300. L'échelle française donne donc exactement le titre pour 100, si le pouvoir rotatoire spécifique est :

$$[\alpha] = \frac{100\ V_0\ K}{M_0 l_0} = \frac{100 \times 100 \times 0{,}216\,67}{16{,}300 \times 2} = 66^\circ{,}461,$$

valeur qui, dans les conditions usuelles de concentration et pour une lumière convenablement purifiée (§ 79), est certainement exacte à 1/500 près (§ 165).

Les plaques-types de quartz employées par les constructeurs français pour marquer le point 100 de leurs saccharimètres à lumière blanche (§ 57) sont établies de façon à présenter exactement à 20° C la rotation de 21°40′ pour la raie jaune du sodium; leur épaisseur est 0 mm, 9976. *Les saccharimètres à coin de quartz ont donc exactement la même échelle saccharimétrique que les polarimètres à cercle divisé lorsqu'on les emploie à* 20° C *avec la lumière jaune du sodium* (cf. § 163).

159. Échelle Ventzke. — La difficulté de la détermination du pouvoir rotatoire spécifique du saccharose tient surtout à la difficulté d'obtenir du saccharose pur et dépourvu d'humidité : tandis qu'en France on essayait d'échapper à cette difficulté en définissant le degré saccharimétrique par l'intermédiaire d'une plaque-type de quartz, Ventzke en Allemagne définissait [**581**] le point 100 de l'échelle comme correspondant à la rotation à 17°,5 C d'une solution normale de sucre, définie elle-même comme une

solution ayant, également à 17°,5, une densité relative de 1,100 par rapport à l'eau. Mais les impuretés salines inactives ont une influence assez forte sur la densité : après avoir constaté que la solution de Ventzke contenait 26 g, 048 de sucre pour 100 cm³, on revint à la définition par la charge-type. Comme d'autre part l'usage s'était établi d'employer aux mesures de volume les flacons de Mohr, jaugés en pesant dans l'air, avec des poids en laiton, la quantité d'eau qu'ils contiennent à 17°,5, on adopta en Allemagne, et dans tous les pays autres que la France, à partir de 1855, *la charge-type de* 26 g, 048, *pesée dans l'air avec des poids en laiton, dissoute, à* 17°,5 C *dans un volume égal à* 100 *cm³ de Mohr* (soit 100,234 cm³ vrais) *et mesurée à* 17°,5 C *dans un tube de 2 dm.*

L'échelle correspondante, qui est celle des saccharimètres construits avant 1900, est dite l'*échelle saccharimétrique de Ventzke*; *théoriquement, le point* 100 *des saccharimètres était marqué en mesurant la rotation d'une solution normale de sucre pur* : en fait, devant la difficulté de réaliser une telle solution, tous les constructeurs allemands se servaient de plaques-types de quartz, et ils avaient assuré l'accord de leurs appareils par l'échange de plaques-types. Schönrock [**582**] détermina la rotation de la plaque-type correspondant à 100° Ventzke pour la radiation jaune du sodium : il obtint 34°,68 à 17°,5 C, et 34°,69 à 20° C. *L'échelle Ventzke correspond donc en fait à une rotation pour la raie* D *de* 0°,3468 *par division*; comme la charge-type y est $M_0 = 26{,}048 \times 1{,}00061 = 26$ g, 064, le volume $V_0 = 100$ cm³, 234, elle correspond à un pouvoir rotatoire spécifique du sucre :

$$[\alpha] = \frac{100 \times 100{,}234 \times 0{,}3468}{26{,}064 \times 2} = 66°{,}685.$$

160. Échelle internationale. — L'emploi, à la définition de la solution normale, des centimètres cubes de Mohr prêtait à de nombreuses confusions : dès sa première réunion, en 1897, la Commission internationale pour l'unification des méthodes d'analyse des sucres décida de revenir au centimètre cube vrai. D'autre part, la température de 17°,5 était trop basse, parce que presque toujours inférieure à la température des laboratoires : il fut décidé que toutes les opérations devraient être faites à la température de 20° C. Pour conserver la graduation saccharimétrique Ventzke, malgré le changement de température et le changement du volume V_0, il aurait fallu ramener la charge-type de 26,048 à 26,01 g : il parut préférable de définir de toutes pièces une échelle nouvelle, qu'on appelle l'échelle internationale, correspondant à une charge-type de 26 g. Cette échelle, qui est peu éloignée de l'échelle Ventzke, diffère par contre nettement de l'échelle française, basée sur la charge-type de 16 g, 29. Sidersky et Pellet proposèrent, en 1896, de remplacer les deux échelles par une seule, correspondant à une charge-

type intermédiaire de 20 g; on trouvera, dans un article de Saillard [**583**], l'exposé des avantages et des inconvénients de cette proposition. En fait, elle n'a été adoptée par personne, et l'on a conservé jusqu'à ce jour, en France l'échelle définie au paragraphe 158, dans tous les autres pays l'échelle dite internationale basée sur la charge type de 26 g, et dont voici la **définition théorique** :

La charge-type de l'échelle internationale est une masse $M_0 = 26$ g, *pesée dans l'air avec des poids en laiton; elle doit être dissoute à* 20° C *dans un volume égal à* 100 cm^3, *et la solution doit être observée à* 20° C *dans un tube de* 2 *dm. Le point* 100 *de l'échelle est défini par la rotation observée dans ces conditions lorsque la charge-type est constituée par du saccharose pur.*

L'avantage de cette définition est que, quelles que soient les conditions d'éclairage choisies, le saccharose pur donne toujours la lecture 100,00 S; en particulier, il est théoriquement possible de graduer les saccharimètres pour leur emploi avec la raie verte $\lambda = 5461$ Å du mercure. Cet avantage est illusoire, car les constructeurs ne peuvent pas avoir autant de graduations différentes qu'il y a de sources possibles : les graduations obtenues pour les différentes sources, dans le cas des saccharimètres à coin de quartz, seraient trop voisines, et donneraient inévitablement lieu à des confusions. D'autre part, la préparation d'une solution normale de saccharose pur est une opération extrêmement délicate, qui ne peut être faite qu'exceptionnellement : en fait, tous les saccharimètres utilisant l'échelle internationale sont étalonnés à l'aide de plaques-types de quartz, que les laboratoires de contrôle établissent en mesurant leur rotation pour la raie D du sodium.

Il a donc fallu, après avoir défini théoriquement l'échelle internationale, déterminer expérimentalement la rotation produite à 20° C, pour la raie jaune du sodium, par la solution normale de sucre : ce travail fut fait par Herzfeld [**584**] et Schönrock [**585**], et aboutit à la conclusion que cette rotation était égale à 34°,657; il fut repris plus tard par Bates et Jackson [**586**], qui ramenèrent cette valeur à 34°,620, nombre qui fut d'ailleurs critiqué par Herzfeld [**587**], mais fut ensuite confirmé par Stanek [**588**]. Pour satisfaire à la définition théorique de l'échelle internationale, il aurait fallu, après la mesure de Bates et Jackson, modifier les plaques-types en usage, qui étaient basées sur la détermination de Herzfeld et Schönrock : on aurait ainsi créé une inextricable confusion entre les échelles des différentes dates et des différents constructeurs, et les laboratoires officiels d'Allemagne et d'Amérique décidèrent de s'en tenir à l'ancienne valeur. Ainsi, la *définition théorique de l'échelle internationale est en fait abandonnée et la définition pratique de l'échelle des appareils étrangers est analogue à celle de l'échelle française : le degré saccharimétrique y correspond, par définition, à une rotation* K = 0°,346 57 (§ 157) *pour la raie*

jaune du sodium. Comme la charge-type y est en réalité $M_0 = 26 \times 1{,}000\,61 = 26$ g, 016, elle correspond à un pouvoir rotatoire spécifique du sucre :

$$[\alpha] = \frac{100 \times 100 \times 0{,}346\,57}{26{,}016 \times 2} = 66^{\circ},607.$$

Les constructeurs français fournissent, lorsqu'on le leur demande, des appareils correspondant à la charge-type de 26 g : ils emploient alors l'échelle française, en multipliant simplement la graduation par le rapport 26/16,29. *L'échelle des appareils français, quelle que soit la charge-type, reste basée sur le pouvoir rotatoire spécifique* $[\alpha] = 66^{\circ},461$; la constante K des appareils français à charge-type 26 g est $K = 0{,}345\,80$, et 100 degrés de cette échelle correspondent, pour la raie D, à une rotation égale à $34^{\circ},580$.

161. Préparation des solutions. — La première opération à faire pour un dosage polarimétrique est de préparer une solution contenant la charge-type dans 100 cm³ (cf. § 107). Nous renverrons, pour les détails de l'opération, aux traités spéciaux consacrés à l'analyse des sucres, et nous indiquerons seulement quelles sont les principales difficultés que l'on peut rencontrer.

Il faut d'abord prélever un échantillon de façon qu'il représente bien l'ensemble de la masse de substance qu'on veut étudier. Il faut ensuite, après l'avoir broyé, en peser dans une capsule une masse égale à la charge-type, en opérant aussi rapidement que possible, pour éviter des changements dans son degré d'humidité; il est inutile de chercher une précision supérieure à celle de la mesure polarimétrique : si la lecture ne doit être faite qu'à 1/10 de degré saccharimétrique, il suffit largement de faire la pesée à 1 centigramme près.

Une fois la charge-type pesée, on la fait tomber dans le flacon jaugé de 100 cm³, et on rince la capsule avec environ 80 cm³ d'eau distillée, qu'on fait passer également dans le flacon jaugé, puis on agite jusqu'à dissolution complète. Si la solution est trouble ou est trop colorée, on y ajoute un réactif destiné à la clarifier : c'est généralement une solution de sous-acétate de plomb, qui précipite les matières albuminoïdes en suspension ainsi que les autres impuretés organiques. On complète ensuite le volume aussi exactement que possible jusqu'au trait de jaugeage, c'est-à-dire qu'on amène le sommet du ménisque à être tangent au plan que définit ce trait. Après avoir fait cette opération, on agite énergiquement, de façon à avoir une solution parfaitement homogène et une réaction de clarification complète, puis on filtre, en ayant soin, pendant toute la durée de la filtration, de couvrir l'entonnoir avec un verre de montre pour éviter l'évaporation. On jette les premières gouttes qui passent, qui sont toujours troubles : il est, en effet, nécessaire, pour avoir des mesures polarimétriques correctes, de n'opérer

qu'avec des solutions tout à fait claires. Enfin, on remplit le tube et on fait la mesure polarimétrique comme nous l'avons indiqué au chapitre IV.

Les nombres obtenus sont toujours un peu trop forts, parce que le volume V de la solution est en réalité un peu inférieur au volume $V_0 = 100$ cm³; le ballon rempli jusqu'au trait de jaugeage contient, en effet, à la fois la solution et le précipité produit par le sous-acétate de plomb. Cette erreur peut être assez importante — de l'ordre de 0,5 pour 100 — dans le dosage du sucre des mélasses, et l'on a proposé différentes méthodes, soit pour en tenir compte par une correction [**589, 590**], soit pour l'éviter [**591**]. D'autre part, la présence de sous-acétate de plomb dans la solution modifie un peu le pouvoir rotatoire spécifique du saccharose [**592**]; il est nécessaire, pour éviter cette cause d'erreur, de n'en employer qu'une quantité aussi faible que possible, de l'ordre de 1 à 3 cm³.

Bien entendu, le mode opératoire peut être modifié suivant la nature de l'échantillon à étudier. C'est ainsi que, pour les *mélasses*, on prend souvent une masse de 81 g, 45, correspondant à 5 fois la charge-type, qu'on délaye dans environ 300 cm³ d'eau chaude; on décante dans un ballon jaugé de 500 cm³, on ajoute 25 cm³ de sous-acétate de plomb, et, après refroidissement, on complète le volume à 500 cm³. La masse 5 M_0 étant dissoute dans le volume $5V_0$, la lecture saccharimétrique donne directement le titre pour 100.

Pour l'essai des *betteraves* ou des *cannes*, on met généralement la charge-type de râpure dans un ballon de 200 cm³ avec environ 150 cm³ d'eau, et 5 à 6 cm³ de sous-acétate de plomb; on chauffe 1 heure au bain-marie bouillant, en abattant au besoin la mousse avec quelques gouttes d'éther; après refroidissement, on ajoute à la liqueur 1 ou 2 gouttes d'acide acétique cristallisable, on complète le volume à 200 cm³, on filtre, et on examine au saccharimètre dans un tube de 40 cm. La lecture donne directement le titre pour 100, puisqu'on a dissous la charge-type dans un volume $2V_0$ et qu'on examine la solution sous une longueur $2l_0$.

162. Correction de température. — Nous avons déjà vu (§ 110) que la rotation α_t produite par une solution de saccharose à t degrés centigrades diffère de la rotation α_{20} que produirait la même solution dans le même tube à 20° C suivant la formule :

$$\alpha_t = \alpha_{20} [1 - 0{,}000\,44\,(t - 20)].$$

Supposons d'abord la lecture du degré saccharimétrique faite sur la division saccharimétrique d'un polarimètre à cercle divisé : la valeur angulaire de la division est indépendante de la température; soit n_t la lecture faite à $t°$; à 20° la lecture n_{20} serait :

$$n_{20} = n_t \cdot \frac{\alpha_{20}}{\alpha_t} = n_t [1 + 0{,}000\,44\,(t - 20)].$$

Supposons maintenant la lecture faite sur un saccharimètre à coin de quartz, et soient K la constante de l'échelle saccharimétrique (§ 157), n_t la division lue. Si le compensateur était à 20° C, il compenserait pour cette division la rotation Kn_t; mais, comme le coin de quartz est à t°, il compense (§ 104) la rotation :

$$\alpha_t = Kn_t \, [1 + 0{,}000\,148 \, (t - 20)].$$

Si la mesure était faite à 20° C, la lecture serait $n_{20} = \alpha_{20}/K$:

$$n_{20} = \frac{\alpha_{20}}{\alpha_t} \cdot \frac{\alpha_t}{K} = n_t \, \frac{1 + 0{,}000\,148 \, (t - 20)}{1 - 0{,}000\,44 \, (t - 20)} = n_t \, [1 + 0{,}000\,59 \, (t - 20)].$$

Les formules précédentes donnent la lecture que fournirait la solution étudiée si on la ramenait à 20° C; elles donnent le titre si la charge-type M_0 se trouve, à 20° C, dissoute dans le volume-type V_0, c'est-à-dire si la solution a été préparée à 20° C. Mais le cas le plus fréquent dans la pratique est celui où *la préparation de la solution et la mesure polarimétrique sont faites à la même température t*. Dans ces conditions, la charge-type M_0 se trouve dissoute, aussi bien au moment de la dissolution qu'au moment de la mesure, dans le volume $V = V_0 \, [1 + 0{,}000\,024 \, (t - 20)]$; en admettant 0,000008 pour le coefficient de dilatation du verre de la fiole jaugée, la longueur du tube est $l = l_0 \, [1 + 0{,}000\,008 \, (t - 20)]$, et le pouvoir rotatoire spécifique (§ 110) est $[\alpha]_t = [\alpha]_{20} \, [1 - 0{,}000\,18 \, (t - 20)]$. La rotation observée est donc :

$$\alpha_t = \frac{[\alpha]_{20} \, [1 - 0{,}000\,18 \, (t - 20)] \, M_0 \, x \, l_0 \, [1 + 0{,}000\,008 \, (t - 20)]}{V_0 \, [1 + 0{,}000\,024 \, (t - 20)]} =$$

$$= \alpha_{20} \, [1 - 0{,}000\,20 \, (t - 20)],$$

en désignant par α_{20} la rotation qu'aurait fournie la charge-type M_0 si toutes les opérations avaient été faites à 20° C. On en déduit, comme précédemment, les formules de correction :

pour un saccharimètre à cercle divisé :

$$n_{20} = n_t \, [1 + 0{,}000\,20 \, (t - 20)];$$

pour un saccharimètre à coin de quartz :

$$n_{20} = n_t \, [1 + 0{,}000\,35 \, (t - 20)].$$

Dans ce dernier cas, qui est le plus fréquent, la correction dépasse 0,3 S pour une solution de saccharose pur et une température de 30° C. *On voit l'importance que prend la correction de température dans les laboratoires situés sous les climats tropicaux.* Il convient d'ailleurs d'ajouter que, d'après divers expérimentateurs, le coefficient 0,000 35 est un peu trop fort, et devrait être réduit à 0,000 30 [**9,** p. 38].

163. Correction de source. — Si l'on emploie un saccharimètre à cercle divisé, les mesures peuvent être faites, soit avec la raie jaune du sodium, soit, pour plus de précision (§ 82), avec la raie verte du mercure ($\lambda = 5461$ Å) : les deux mesures donnent des angles très différents, et il n'y a guère de confusion possible. Si l'on mesure les angles sur la division en degrés circulaires, on calculera directement les concentrations ou les titres en partant des valeurs des pouvoirs rotatoires spécifiques (§ 165). Si l'on a employé la raie verte du mercure, et si l'on a néanmoins fait la lecture sur la division saccharimétrique, qui correspond à la raie jaune du sodium, on obtiendra le degré saccharimétrique en multipliant la lecture par le rapport de dispersion α_D/α_{5461}, dont la valeur, d'après Bates et Jackson [**586**], est 0,849 22.

Il y a beaucoup plus de chances d'erreur lorsqu'on emploie un saccharimètre à coin de quartz. Si la dispersion rotatoire du quartz était égale à celle du saccharose, la lecture serait indépendante de la nature de la source : mais il n'en est pas rigoureusement ainsi, et la lecture n'est pas correcte si la lumière employée n'est pas celle de la raie jaune du sodium, employée pour déterminer les plaques-types, et par suite pour fixer le point 100 de la division saccharimétrique. Il faut donc multiplier par un certain facteur, voisin de l'unité, la lecture n_s pour obtenir le degré saccharimétrique n :

$$n = n_s\ (1 + \sigma).$$

Le coefficient σ s'appelle la *correction de source.* D'après les travaux de Schönrock [**585**], il est nul si l'on emploie une source de lumière blanche avec une cuve de bichromate (§ 58) ; il n'est toutefois pas sûr que cette conclusion reste valable pour les sources de lumière électrique contenant davantage de radiations bleues que nous employons actuellement, ou pour des solutions de sucre un peu colorées, qui modifient la composition spectrale de la lumière admise dans l'œil.

Pour toutes ces raisons, il est préférable, lorsqu'on désire faire des mesures très précises, d'employer une lumière monochromatique : on obtient une lumière suffisamment intense et suffisamment monochromatique en prenant une lampe à mercure en quartz et en isolant la raie verte à l'aide d'un écran Wratten (1). D'après Schönrock, la correction de source est alors $\sigma = -0{,}0012$; si on la calcule d'après les rapports de dispersion donnés par Bates et Jackson pour le quartz et le saccharose, on trouve $\sigma = -0{,}0019$: c'est cette dernière valeur qu'il convient d'adopter.

(1) Lorsqu'on cherche à obtenir la précision maximum en [illegible] du mercure, les meilleurs appareils sont certainement les appar[illegible] toutes les erreurs provenant du compensateur. Mais ils ne portent en général pas de graduation saccharimétrique pour cette radiation, et ne permettent par suite pas une lecture directe ; de plus, ils exigent une purification spectrale très soignée de la lumière utilisée (§ 77). L'emploi en lumière monochromatique d'un saccharimètre à compensateur se justifie par la possibilité qu'il fournit de se contenter d'une purification sommaire.

164. Correction de concentration. — Une fois les corrections précédentes faites, on obtient un système de mesures parfaitement cohérent et parfaitement reproductible d'un laboratoire à l'autre, à condition bien entendu d'employer partout la même charge-type et des appareils ayant la même échelle : un tel système est parfaitement suffisant pour les opérations courantes, telles que le contrôle de la fabrication et la taxation du sucre. Il existe pourtant des cas où l'on désire calculer aussi exactement que possible le titre X pour 100 de l'échantillon étudié : il faut alors tenir compte du fait que le pouvoir rotatoire spécifique du sucre varie un peu avec la concentration (§ 111). Si $[\alpha]_C$ représente ce pouvoir rotatoire pour la raie D, pour la concentration utilisée, le titre X est lié à la rotation par la relation :

$$X = \frac{100\ V_0}{[\alpha]_C M_0\, l_0}\, \alpha.$$

Si l'échelle du saccharimètre est basée sur un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_0$, et si la lecture, corrigée de la température et de la source, est n, la rotation de la solution étudiée, pour $t = 20^\circ$ C et pour la raie D, est :

$$\alpha = Kn = \frac{[\alpha]_0\, M_0\, l_0}{100\ V_0}\, n,$$

de sorte que le titre X est :

$$X = \frac{[\alpha]_0}{[\alpha]_C}\, n = n\left(1 + \frac{[\alpha]_0 - [\alpha]_C}{[\alpha]_C}\right).$$

Nous écrirons :

$$X = n\,(1 + \gamma), \qquad \text{avec} \qquad \gamma = \frac{[\alpha]_0 - [\alpha]_C}{[\alpha]_C}.$$

La quantité γ s'appelle la *correction de concentration.*

La valeur de $[\alpha]_0$ est donnée par la connaissance de l'échelle de l'appareil (§ § 158 à 160); la valeur de la concentration C pour 100 est très approximativement $n\ M_0/100$, puisqu'on a dissous la charge type M_0 dans 100 cm³, et que le titre X pour 100 de l'échantillon ne diffère de n que par des facteurs de correction. Il suffit donc d'avoir une table donnant les valeurs de $[\alpha]_C$ en fonction de C pour calculer la correction; on admet généralement que ces valeurs sont correctement données par une formule qu'a établie Landolt, d'après les mesures de Tollens et de Nasini et Villavecchia (§ 111) :

$$[\alpha]_C = 66{,}435 + 0{,}008\,70\ C - 0{,}000\,235\ C^2.$$

Nous écrirons cette relation sous la forme :

$$[\alpha]_C = [\alpha]_L\,(1 + 0{,}000\,131\ C - 0{,}000\,003\,54\ C^2),$$

$[\alpha]_L$ désignant la valeur admise par Landolt pour le pouvoir rotatoi spécifique du sucre en solution infiniment diluée. En confondant au déno minateur $[\alpha]_C$ et $[\alpha]_L$, la correction de concentration prend la forme :

$$\gamma = \frac{[\alpha]_0 - [\alpha]_L}{[\alpha]_L} - 0{,}000\,131\,C + 0{,}000\,003\,54\,C^2.$$

165. Correction de graduation et de base. — La formule de Lando est un peu ancienne, et on peut penser que les déterminations modernes d pouvoir rotatoire spécifique sont meilleures que celles de Tollens et c Nasini. La difficulté de ces déterminations est surtout l'obtention d'ur solution normale de sucre pur : on peut donc se contenter de remplacer $[\alpha$ par une autre valeur de base $[\alpha]_B$ et adopter, pour valeurs de la rotatio et de la correction de concentration :

$$[\alpha]_C = [\alpha]_B\,(1 + 0{,}000\,131\,C - 0{,}000\,003\,54\,C^2)$$
$$\gamma = \frac{[\alpha]_0 - [\alpha]_B}{[\alpha]_B} - 0{,}000\,131\,C + 0{,}000\,003\,54\,C^2,$$

On peut, pour simplifier les calculs, remplacer au dénominateur $[\alpha$ par la valeur très voisine 66,5, et écrire :

$$V = \frac{[\alpha]_0 - 66{,}5}{66{,}5} + \frac{66{,}5 - [\alpha]_B}{66{,}5} - 0{,}000\,131\,C + 0{,}000\,003\,54\,C^2.$$

La correction se compose de trois parties :

Le premier terme, $g = ([\alpha]_0 - 66{,}5)/66{,}5$, ne dépend que de la valeu $[\alpha]_0$ qui définit l'échelle saccharimétrique : on peut l'appeler la *correctio de graduation*. Sa valeur est :

pour les appareils français (1) ($[\alpha]_0 = 66^o{,}461$). . $g = -0{,}000\,59$
pour l'échelle Ventzke ($[\alpha]_0 = 66^o{,}685$) . . . . . $g = +0{,}002\,78$
pour les appareils étrangers (2) ($[\alpha]_0 = 66^o{,}607$) . $g = +0{,}001\,61$

Le second terme, $b = (66{,}5 - [\alpha]_B)/66{,}5$, dépend uniquement de l valeur $[\alpha]_B$ choisie pour base des mesures absolues de concentration : c'es la *correction de base* (3). En réalité, la mesure à laquelle on se réfère est fait pour une certaine valeur de C, et la valeur de $[\alpha]_B$ doit être déduite de l valeur de $[\alpha]_C$ donnée par l'auteur par l'application de la formule de Lar dolt. On trouve ainsi, pour les principales déterminations [**580, 593, 58 586**] :

(1) Quelle que soit leur charge-type.

(2) De construction postérieure à l'établissement de l'échelle internationale.

(3) Les corrections b et g sont définies en décomposant la différence $[\alpha]_0 - [\alpha]_B$ en une som de deux différences, par l'introduction de la valeur 66,5 choisie arbitrairement comme origine d corrections : il est évident que seule leur somme $b + g$ a une signification physique.

rmule de Landolt (1898). . . . . $[\alpha]_B = [\alpha]_L = 66{,}435$, $b = +0{,}000\,98$;
ascart et Bénard (1899) $C = 16$, $[\alpha]_G = 66{,}54$. . . . $[\alpha]_B = 66{,}45$, $b = +0{,}000\,69$;
ellat (1901) $C = 16$, $[\alpha]_G = 66{,}587$ . . . $[\alpha]_B = 66{,}487$, $b = +0{,}000\,19$;
:hönrock (1904) $C = 26$, $[\alpha]_G = 66{,}627$ . . . $[\alpha]_B = 66{,}560$, $b = -0{,}000\,90$;
ates et Jackson (1916) $C = 26$, $[\alpha]_G = 66{,}529$ . . . $[\alpha]_B = 66{,}462$, $b = +0{,}000\,57$.

Enfin, le dernier terme, $k = -0{,}000\,131\ C + 0{,}000\,003\,54\ C^2$, représente la correction de concentration proprement dite. On remarquera que c'est à ce seul terme que se réduit la correction $[X = n\ (1 + k)]$, si l'on a mesuré la rotation α en degrés d'angle sur un cercle divisé, et si l'on a calculé le degré saccharimétrique par la formule fondamentale $n = 100\,\alpha\ V/[\alpha]_B M l$.

166. Graphique d'Yvon. — On peut calculer directement l'ensemble de la correction par l'emploi d'un graphique indiqué par Yvon (fig. 203), qu'on obtient en construisant une courbe Γ dont les abscisses sont les valeurs de C et les ordonnées les valeurs de k (échelle de gauche). La correction est égale à $k + g + b$: pour une concentration C correspondant à un point M de la courbe Γ, elle est représentée par un segment BM, égal à l'ordonnée AM ajoutée algébriquement au segment $BA = g + b$; c'est en somme l'ordonnée du point M comptée à partir d'une droite $O'x'$ d'ordonnée $OO' = -(g + b)$. Dans une série de déterminations, on se rapporte à des valeurs de g et b choisies une fois pour toutes : on a tracé à l'avance sur le graphique cette droite $O'x'$ et, *une fois la concentration C connue, on lit directement sur le graphique la correction totale* γ. Comme on opère toujours avec la même charge-type M_0, et que la concentration est très approximativement $C = M_0\ n/100$, on peut encore simplifier l'opération en graduant directement l'axe $O'x'$ suivant les valeurs de n : *il n'y a alors aucun calcul à faire.*

La figure 203 a été construite pour rapporter à la valeur de Pellat des mesures faites avec un appareil gradué suivant l'échelle française, avec la charge-type 16 g, 29. On a alors $g = -0{,}000\,59$ et $b = +0{,}000\,19$, donc $OO' = +0{,}000\,40$: pour une lecture $n = O'B = 90$, la correction est $\gamma = BM = -0{,}0016$.

On peut d'ailleurs, comme l'indique Yvon, réunir pour le calcul la correction γ à la correction de source σ. A partir de la lecture n_s, on obtient, en effet, la lecture n correspondant à la raie D, puis le titre X par les formules :

$$n = n_s\ (1 + \sigma), \qquad X = n\ (1 + \gamma),$$

qu'on peut grouper en une seule :

$$X = n_s\ (1 + \sigma + \gamma).$$

Il suffit, pour obtenir directement sur le graphique la correction $\sigma + \gamma$, de prendre comme origine des ordonnées une droite $O''x''$ déplacée par rapport à $O'x'$ de la quantité $O'O'' = -\sigma$: la droite $O''x''$ de la figure 203, d'ordonnée $O'O'' = 0{,}0019$, correspond à l'emploi de la raie verte de l'arc au mercure; avec les mêmes conventions que précédemment, la correction totale est $CM = -0{,}0035$. *La correction de source se trouve ainsi incorporée aux autres corrections, et l'emploi d'une lampe à mercure ne complique en rien les calculs.*

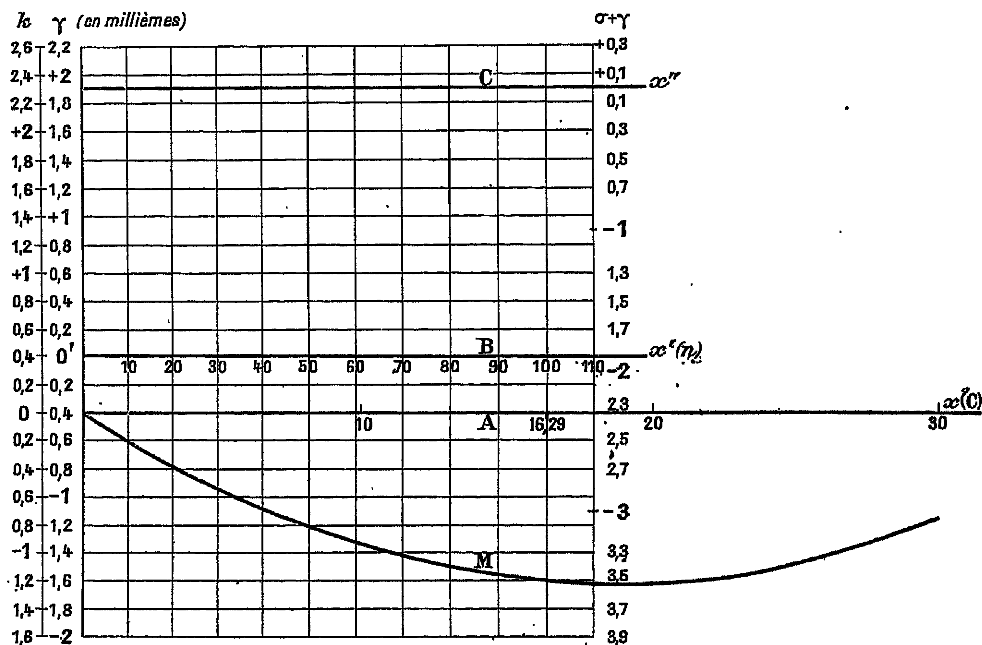


Fig. 203.

Si l'on emploie le diagramme d'Yvon, la seule correction à faire indépendamment est la correction de température, $n_{20} = n_t\ (1 + \theta)$, avec $\theta = 0{,}00035\ (t - 20)$. On écrira :

$$X = n_t\,(1 + \sigma + \gamma)\,(1 + \theta) = n_t\,(1 + \sigma + \gamma + \theta);$$

pour faire le calcul, *on calcule θ, on lit sur le graphique $\sigma + \gamma$, et l'on ajoute algébriquement ces deux quantités; on multiplie par n_t la somme obtenue et l'on ajoute algébriquement le produit à la lecture n_t.* Il est commode, pour éviter d'écrire des zéros, de calculer numériquement les valeurs multipliées par 1000 des termes $\sigma + \gamma$ et θ : ce sont, pour $\sigma + \gamma$, les valeurs inscrites sur l'axe des ordonnées de la figure 203, et pour θ, les valeurs données par la

formule $\theta = 0{,}35\ (t - 20)$; les nombres ainsi formés doivent être multipliés par $n_t/1000$.

167. Importance des corrections et précision des mesures. — Supposons, pour fixer les idées, les mesures faites avec un appareil français à charge-type 16,29; choisissons comme pouvoir rotatoire spécifique la valeur de Bates et Jackson, qui est probablement la meilleure. Supposons la mesure faite avec la raie verte de l'arc au mercure, et la lecture $n_t = 100$ S à une température de 15° C, la solution étant préparée à cette même température. Nous aurons pour les corrections le tableau suivant :

		Correction relative en millièmes.	Correction en degrés saccharimétriques.
Correction de température	$-0{,}35 \times 5 =$	$-1{,}75$	$-0{,}175$
Correction de source		$-1{,}9$	$-0{,}19$
		$-3{,}6$	$-0{,}36$
lecture corrigée	$n = 99{,}64$ S		
Correction de graduation		$-0{,}59$	$-0{,}06$
Correction de base		$+0{,}57$	$+0{,}06$
Correction de concentration		$-1{,}20$	$-0{,}12$
		$+1{,}18$	$-0{,}12$
titre X = 99,52.			

Nous avons vu (§§ 59 et 60) que l'erreur des pointés est de l'ordre de 0,1 S dans les appareils courants, de 0,05 S dans les appareils de précision : *si l'on veut utiliser effectivement cette précision, il faut faire toutes les corrections.*

Si l'on opère avec la lumière blanche purifiée par une cuve de bichromate, et si la température reste comprise entre 19° et 21°, le premier groupe de corrections disparaît, le second n'est à considérer que pour les mesures de précision : il disparaîtrait également, c'est-à-dire deviendrait inférieur à l'erreur de pointé, pour des titres X inférieurs à 40 pour 100.

Si l'on a été obligé de clarifier la solution avec du sous-acétate de plomb, cette opération peut introduire des erreurs de plusieurs millièmes (§ 161). Si, d'autre part, la solution contient des substances inactives étrangères (acides, bases ou sels), comme c'est par exemple toujours le cas pour les jus de betteraves, il peut en résulter des modifications de plusieurs millièmes dans le pouvoir rotatoire du saccharose (§ 111). Or, les corrections du second groupe sont de l'ordre du millième : *elles doivent être faites dans le dosage du sucre presque pur, elles sont complètement inutiles dans le dosage du saccharose des produits plus ou moins impurs obtenus en cours de fabrication.*

III. *DOSAGE D'UN SUCRE AUTRE QUE LE SACCHAROSE*

168. Principe. — La formule fondamentale (§ 155) :

$$\alpha = [\alpha]\, l\, c$$

donne immédiatement la concentration c et la concentration C pour 100 de la solution :

$$C = 100\, c = \frac{100\, \alpha}{[\alpha]\, l},$$

si l'on connaît le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$. Voici, pour quelques sucres, pris à 20° C et sous la concentration C = 10, les valeurs de $[\alpha]$ pour la radiation jaune du sodium, ainsi que leurs rapports s au pouvoir rotatoire spécifique du saccharose [**9**]; pour les sucres, tels que le glucose, qui présentent les phénomènes de mutarotation (§ 113), il s'agit, bien entendu, de solutions préparées depuis assez longtemps (au moins 12 heures) pour que leur rotation ait atteint la valeur finale :

Sucre interverti (1) $[\alpha]$ =	− 20°,03	s = − 0,309	M_0/s =
Glucose	+ 52°,74	+ 0,793	20,53
Lévulose	− 90°,72	− 1,360	
Lactose	+ 52°,53	+ 0,790	20,64
Maltose	+ 138°,30	+ 2,080	7,84
Raffinose	+ 123°,0	+ 1,852	

Lorsqu'on mesure la rotation à l'aide d'un appareil à cercle divisé, le mieux est évidemment de lire la rotation sur la division en degrés d'angle; on trouve pourtant parfois plus simple de la lire sur la division en degrés saccharimétriques : il faut alors, pour avoir α, multiplier le nombre lu n par la constante K de la graduation, qui est égale à 0,2167 pour les appareils français (§ 158).

Pour déterminer le titre X pour 100 d'un échantillon solide, on peut en prendre une masse M_0 égale à la *charge-type en saccharose* (16 g, 29 pour les appareils français), la dissoudre dans un volume V_0 = 100 cm³, et mesurer la rotation de la solution sous une longueur l_0 = 2 dm. La concentration pour 100 de la solution est alors $C = M_0\, X/V_0$; elle est liée à la rotation observée par la relation :

$$\frac{M_0\, X}{V_0} = \frac{100\, \alpha}{[\alpha]\, l_0}; \quad \text{ou} \quad X = \frac{100\, V_0}{[\alpha]\, M_0\, l_0}\, \alpha$$

(1) On remarquera que le pouvoir rotatoire du sucre interverti n'est pas exactement la moyenne de ceux du glucose et du lévulose, mais en diffère de 5 % : c'est une preuve que la rotation d'un sucre est modifiée par la présence d'un autre sucre.

Si l'on fait la lecture sur l'échelle saccharimétrique, on a, en désignant par n cette lecture et par $[\alpha]_0$ la valeur du pouvoir rotatoire spécifique du saccharose sur laquelle est basée cette échelle (§ 157) :

$$\alpha = Kn, \qquad K = \frac{[\alpha]_0 M_0 l_0}{100 V_0},$$

de sorte que *le titre* X *pour* 100 *est lié à la lecture n par les relations :*

$$X = \frac{[\alpha_0]}{[\alpha]} n = \frac{n}{s}, \qquad n = s X,$$

où s désigne le rapport du pouvoir rotatoire du sucre étudié à celui du saccharose. Pour des mesures ordinaires, on adoptera les valeurs de s données par le tableau précédent; pour des mesures de précision, on devra faire des corrections analogues à celles des paragraphes 164 et 165 (cf. §§ 169 et 170). On remarquera que l'on peut éviter d'avoir à faire la division de n par s en employant, au lieu de la charge-type M_0 en saccharose, *une charge-type* M_0/s, *différente pour chaque sucre*, dont la valeur est donnée pour $M_0 = 16{,}29$ (*échelle française*) par la dernière colonne du tableau précédent; la lecture saccharimétrique est alors $n' = n/s = X$: *elle donne directement le titre* X *pour* 100.

Nous avons supposé les mesures faites en lumière monochromatique avec un appareil à cercle divisé; il est évident que toutes les formules obtenues sont encore rigoureusement valables si l'on emploie un saccharimètre à coin de quartz avec la radiation jaune du sodium. Dans la pratique, on emploie le plus souvent ce saccharimètre en lumière blanche, ce qui est possible parce que les différents sucres ont des dispersions assez peu différentes; on peut admettre que la lecture obtenue est la même que si l'on avait employé la lumière du sodium. *Les formules que nous avons obtenues sont encore applicables aux lectures en lumière blanche, et l'erreur introduite est certainement négligeable dans la pratique courante, si du moins on a eu la précaution de filtrer la lumière par une cuve de bichromate.* Les coefficients s devront au contraire être légèrement modifiés si l'on utilise la raie verte du mercure.

169. Les différentes corrections : cas particulier du glucose. — Les coefficients que nous venons de donner ne sont que des coefficients moyens, et il faut, dans les mesures de précision, faire les mêmes corrections que dans le dosage du saccharose. Nous allons les étudier dans le cas particulier du glucose qui a été l'objet d'un travail important fait par Jackson **[594]** au Bureau of Standards de Washington.

Dans ce travail, Jackson fixe *la charge-type de glucose, pour l'échelle internationale*, à 32 g, 264 : si l'on admet que la source de lumière employée

aux mesures saccharimétriques donne la même lecture qu'une flamme de sodium, cela veut dire que cette quantité de glucose pur donne à l'observation polarimétrique 100 S $= 34°,657$, ou encore que le pouvoir rotatoire spécifique à 20° C, pour cette concentration, est $[\alpha]_0 = 53°,706$. La charge-type du paragraphe précédent, $M_0 = 20$ g, 53, donnerait dans l'échelle française la rotation $\alpha = 100$ S $= 21°40'$, si le pouvoir rotatoire spécifique était $[\alpha]_0 = 52°,769$. Si nous prenons arbitrairement comme origine des corrections la valeur 52°,50, *la correction de graduation* $g = ([\alpha]_0 - 52,5)/52,5$ est :

pour les appareils français	$(M_0 = 20,53)$	$g = +\ 0,005\,13$
pour les appareils étrangers	$(M_0 = 32,264)$	$g = +\ 0,022\,98$

On a souvent admis, pour la *variation du pouvoir rotatoire spécifique avec la concentration*, la formule de Tollens [**595**], recalculée par Browne [**596**] :

$$[\alpha] = 52,50 + 0,027\,7\,C + 0,000\,22\,C^2 = 52,50\,(1 + 0,000\,528\,C + 0,000\,042\,C^2)$$

Les mesures de Jackson, sur des solutions de diverses concentrations, sont mieux représentées par la formule :

$$[\alpha] = 52,557\ (1 + 0,000\,680\ C),$$

que nous adopterons. En l'utilisant, sous la forme $[\alpha] = [\alpha]_B\,(1 + 0,000\,68\,C)$, pour les ramener à la concentration nulle, on obtient, pour les différentes mesures publiées [**594, 595, 597**], les valeurs de base $[\alpha]_B$ et les *corrections de base* $b = (52,5 - [\alpha]_B)/52,5$:

Tollens (1884)	$[\alpha]_B = 52°,50$	$b = 0$
Pribram (1888)	$[\alpha]_B = 52°,30$	$b = +\ 0,003\,81$
Jackson (1917)	$[\alpha]_B = 52°,557$	$b = -\ 0,001\,08$

Quant à la *correction de concentration* proprement dite, elle est :

$$k = -\ 0,000\,680\ C.$$

La figure 204 représente le *graphique d'Yvon* (§ 166) relatif à ces corrections : la courbe Γ s'y réduit à une droite. La droite $O'x'$ est celle à partir de laquelle il faut compter les corrections $\gamma = b + g + k$ dans l'hypothèse $M_0 = 32,264$ et $[\alpha]_B = 52°,557$; la droite $O''x''$ est l'origine des corrections pour les appareils français avec la charge-type 20,53, dans l'hypothèse $[\alpha]_B = 52°,50$, nombre qui paraît être à peu près la moyenne des différentes mesures. Dans la première hypothèse, la correction est nulle pour 100 S, comme il résulte de la façon même dont la charge-type a été définie, et elle peut dépasser 1 % pour les concentrations faibles; dans la seconde, elle est nulle aux environs de 40 S, soit vers C = 8.

A la correction γ il faut naturellement ajouter la *correction de source* σ, qui est *beaucoup plus forte que pour le saccharose* : d'après les nombres de Jackson, on a, pour la raie verte du mercure ($\lambda = 5461$ Å), $\sigma = -0{,}0051$. *Le glucose a donc une dispersion nettement différente de celle du quartz* : dans les mesures en lumière blanche, même avec la cuve de bichromate, on observe des colorations différentes dans les deux plages. *Aussi vaut-il mieux, pour les mesures de précision, opérer en lumière monochromatique, et mesurer les rotations avec un appareil à cercle divisé* : les corrections

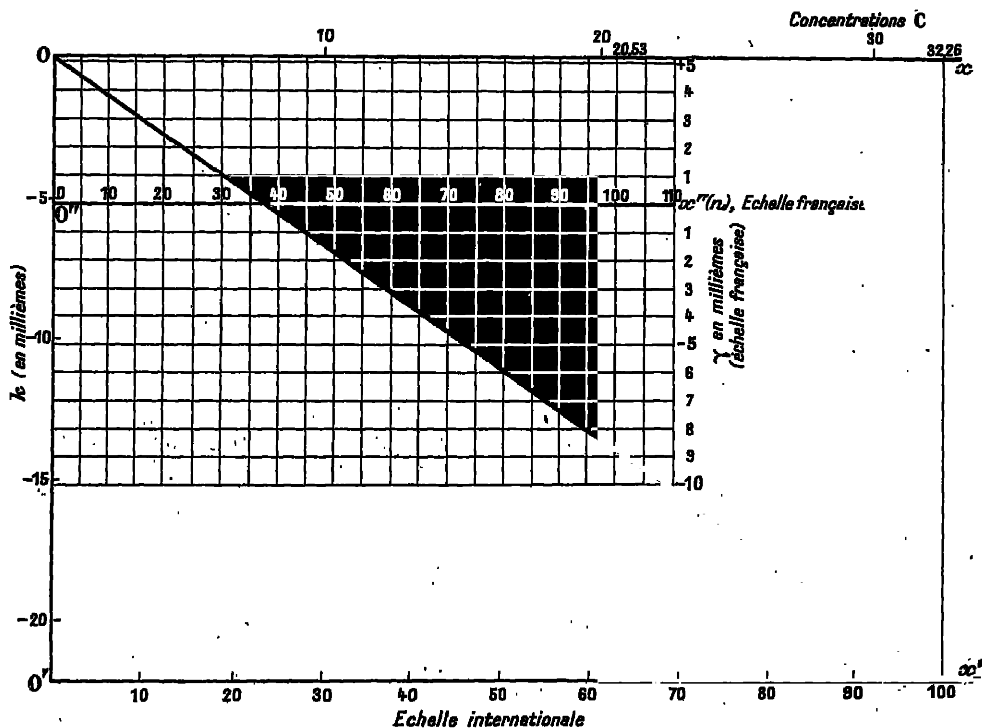


Fig. 203.

à faire restent les mêmes si l'on opère en lumière jaune du sodium et si on lit les rotations sur l'échelle saccharimétrique du polarimètre.

Il est *évidemment préférable d'opérer en lumière verte du mercure* : on lit alors les rotations en degrés d'angle, et on calcule la formule de dosage et la formule de corrections à partir de la valeur donnée par Jackson pour le pouvoir rotatoire spécifique du glucose :

$$[\alpha]_{5461} = 62{,}032 + 0{,}042\,57\ C = 62{,}032\ (1 + 0{,}000\,687\ C).$$

Les *corrections de température* s'effectuent comme pour le saccharose (§ 162) : on peut toutefois admettre que le pouvoir rotatoire spécifique du

glucose est indépendant de la température, de sorte que les corrections sont négligeables si la dissolution a été préparée à la température même à laquelle sont faites les mesures polarimétriques, et si l'on emploie un appareil à cercle divisé.

170. Formules relatives aux autres sucres. — Des corrections, analogues aux précédentes, peuvent être faites dans les dosages des autres sucres. Nous nous contenterons de donner les formules fondamentales à partir desquelles on peut les calculer.

Différentes formules ont été données pour le *lévulose* [**598** à **601**]; nous reproduirons celles de Vosburgh :

$$[\alpha]_D^{25} = -88{,}50 + 0{,}150\ C - 0{,}000\,86\ C^2 =$$
$$= -88{,}50\ (1 - 0{,}001\,70\ C + 0{,}000\,009\,7\ C^2);$$
$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{25} + (0{,}566 + 0{,}002\,8\ C)\ (t - 25);$$
$$[\alpha]_{5461} = 1{,}1809\ [\alpha]_D = [\alpha]_D/0{,}8467.$$

Pour le *sucre interverti*, on peut, parmi les différentes formules proposées [**602** à **604**], adopter celles de Gubbe :

$$[\alpha]_D^{20} = -19{,}657 - 0{,}036\,1\ C;$$
$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0{,}304\,1\ (t - 20) + 0{,}001\,65\ (t - 20)^2.$$

Pour le *lactose*, le pouvoir rotatoire spécifique est indépendant de la concentration [**605**]; ses variations avec la température sont données par une formule de Denigès et Bonnans [**606**] :

$$[\alpha]_D = 52{,}53 + 0{,}055\ (20 - t).$$

Pour le *maltose*, les différentes mesures confirment bien une formule de Meissl [**607**] :

$$[\alpha]_D^t = 140{,}375 - 0{,}018\,37\ P - 0{,}095\,t \quad (P = \text{titre pour 100 de la solution}).$$

171. Dosage du glucose dans les urines. — L'emploi des méthodes saccharimétriques au dosage du glucose dans les urines a été proposé en 1848 par Lespiau [**608**] et est aujourd'hui universellement répandu. Le dosage dans une urine peu colorée s'effectue en mesurant directement au polarimètre la rotation produite par une longueur l de cette urine : la concentration C pour 100 cm³, et le nombre de grammes 10 C de sucre diabétique par litre sont donnés par les formules :

$$C = \frac{100\ \alpha}{[\alpha]\ l}, \qquad 10\ C = \frac{1000\ \alpha}{[\alpha]\ l}.$$

Dans la pratique, la mesure est toujours faite avec la lumière jaune du sodium; les constructeurs allemands admettent pour le pouvoir rotatoire spécifique du glucose la valeur $[\alpha] = 52,8$ et fournissent pour les mesures des tubes de longueur $l = 18$ cm,94; on a alors :

$$[\alpha]\, l = 52,8 \times 1,894 = 100, \qquad 10\,C = 10\,\alpha.$$

La lecture est immédiate sur la division en degrés d'angle; il faut seulement prendre garde de lire les fractions de degré sous forme décimale, et non en minutes sexagésimales.

On préfère généralement, en France, employer les tubes de 20 cm et faire la lecture sur la division saccharimétrique du polarimètre : la lecture n correspond à une rotation $\alpha = 0,2167\, n$, et on a, en prenant $[\alpha] = 52,7$:

$$10\,C = \frac{216,7\, n}{52,7 \times 2} = 2,05\, n.$$

Il suffit de multiplier le nombre lu par 2,05 *pour avoir le nombre de grammes de sucre diabétique par litre.*

Si l'urine est trop colorée ou est trouble, il est nécessaire de la clarifier; on emploie un ballon à deux traits de jaugeage, on y place 100 cm^3 d'urine, on complète à 110 cm^3 avec la solution de sous-acétate de plomb, on agite et on filtre. Il suffit alors de mesurer la rotation dans le tube de 22 cm pour retrouver la même formule, $10\,C = 2,05\, n$. Signalons que certains expérimentateurs, pour se placer toujours dans les mêmes conditions, emploient systématiquement la dilution de 100 à 110 cm^3, en l'effectuant avec de l'eau lorsque l'urine est claire; ils emploient d'ailleurs quelquefois le tube de 20 cm, et prennent alors la formule :

$$10\,C = 2,05\, n \times 1,1 = 2,25\, n.$$

Si l'urine contient de l'***albumine***, la rotation observée est la somme de la rotation dextrogyre du glucose et de la rotation lévogyre de l'albumine. Il faut alors, avant de doser le glucose, précipiter l'albumine : on prend 100 cm^3 d'urine, on fait bouillir, on ajoute de l'acide acétique tant qu'il se forme un précipité, on filtre, on lave, on complète le liquide à 100 cm^3 et on opère comme précédemment. La différence $n - n'$ des deux lectures avant et après précipitation de l'albumine représente la rotation due à cette substance : en admettant que son pouvoir rotatoire spécifique est de $- 59^o$, on aurait le nombre de grammes d'albumine par la formule $10\,C' = 1,83\,(n - n')$; mais l'albumine est une substance trop mal définie, et son pouvoir rotatoire spécifique varie trop d'un cas à l'autre pour qu'on puisse obtenir ainsi autre chose qu'un ordre de grandeur.

D'après les formules du paragraphe 169, la valeur du pouvoir rotatoire

spécifique $[\alpha] = 52°,7$ sur laquelle sont basés les calculs précédents n'est exacte que pour des solutions contenant environ 80 grammes de glucose par litre, ce qui est une quantité rarement atteinte : pour les concentrations usuelles, plus faibles, il faudrait faire une correction de concentration. Il est facile de se rendre compte que la valeur absolue de cette correction est maximum pour une valeur de 10 C voisine de 40, et qu'elle ne dépasse guère alors 1/10 de degré saccharimétrique : c'est dire, étant donnée la précision des pointés polarimétriques, qu'elle est négligeable dans la pratique.

IV. *DOSAGE DU SACCHAROSE PAR INVERSION*

172. Principe. — La méthode, dite de *polarisation directe*, que nous avons étudiée dans la première partie de ce chapitre, ne permet évidemment de doser le saccharose que dans des produits ne contenant pas d'autres corps actifs, c'est-à-dire à peu près uniquement dans les sucres raffinés. Dans les autres cas, la rotation observée est la somme $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ de la rotation α_1 due au saccharose et d'une rotation α_2 due aux autres corps actifs.

On emploie alors pour le dosage la *méthode d'inversion* proposée par Biot dès 1842 [**609**] : son principe est de transformer le saccharose en un nouveau produit de rotation α'_1, sans attaquer les autres corps actifs. La rotation, observée sous la même longueur, devient $\alpha' = \alpha'_1 + \alpha_2$; sa variation $\alpha - \alpha'$ est égale à $\alpha_1 - \alpha'_1$ et est, par suite, proportionnelle à la concentration en saccharose seul.

La réaction employée est l'*inversion du sucre* : sous l'action des acides, agissant comme catalyseurs, le saccharose s'hydrolyse et donne, comme l'a reconnu pour la première fois Dubrunfaut [**610**], un mélange équimoléculaire de glucose dextrogyre et de lévulose lévogyre; la rotation de ce mélange, qu'on appelle le *sucre interverti*, est gauche. Supposons la solution obtenue en dissolvant la charge-type M_0 dans le volume V_0, et l'observation faite sous la longueur l_0; soient X le titre pour 100 de l'échantillon étudié, n_1 et n'_1 les rotations, exprimées en degrés saccharimétriques, produites d'abord par le saccharose et ensuite par le sucre interverti, r leur rapport, dans les conditions de la mesure; on a :

$$n_1 = X, \qquad n'_1 = r\,X.$$

La différence $n_1 - n'_1 = (1 - r)\,X$ de ces rotations est égale à la différence $n - n'$ des deux lectures saccharimétriques; en posant $100\,r = R$, on a :

$$X = \frac{n - n'}{1 - r} = \frac{100\,(n - n')}{100 - R}$$

La quantité R représente la rotation, en degrés saccharimétriques,

de la solution de sucre interverti qu'on obtiendrait par inversion de la solution contenant la masse M_0 de saccharose pur ($X = 100$, $n'_1 = 100\ r$). La quantité $D = 100 - R$ s'appelle le *diviseur de Clerget*; on n'oubliera pas que r et R sont des quantités négatives, et qu'il en est généralement de même de n' : si par exemple la polarisation directe a donné $n = 50$ à droite, et si la lecture après inversion donne 27 divisions à gauche, on a $n' = -27$, et $n - n' = 77$.

Nous avons déjà signalé (§ 110) que le *pouvoir rotatoire spécifique du sucre interverti varie rapidement avec la température t*; il en est par conséquent de même des rapports r et R. En 1849, Clerget [**611**] adoptait la formule $|R| = 44 - 0{,}5\ t$ (1) et écrivait :

$$X = \frac{100\ (n - n')}{144 - 0{,}5\ t},$$

formule qu'on peut encore aujourd'hui considérer comme suffisamment exacte dans la plupart des cas.

173. Mode opératoire. — Il est impossible de décrire ici les différents modes opératoires qui ont été proposés pour les mesures par inversion [**611 à 615**] : on en trouvera une étude critique dans le travail fait au *Bureau of Standards* de Washington, par Jackson et Gillis [**616**]. On suit encore généralement en France le mode opératoire proposé par Clerget en 1849, et dont voici la description sommaire.

Après avoir préparé, comme il a été dit au paragraphe 161, 100 cm³ d'une solution contenant la charge-type 16 g, 29, et avoir mesuré la polarisation directe n, on prend 50 cm³ du liquide qui reste dans la fiole, en le versant dans une fiole jaugée dont le col porte deux traits de graduation, définissant des volumes 50 et 55 cm³; on ajoute, en remplissant cette fiole jusqu'au second trait, 5 cm³ d'acide chlorhydrique pur et fumant. On met un thermomètre dans le liquide, et on le place dans un bain-marie réglé de façon que la température atteigne 68° C en 10 minutes environ; une fois cette température atteinte, on retire la fiole du bain-marie et on la refroidit rapidement jusqu'à 20° C. On mesure la polarisation dans un tube de 22 cm, de façon à lire directement le nombre n' qui doit figurer dans la formule de Clerget : on compense, en effet, ainsi la diminution de la concentration due à la dilution de 50 à 55 cm³ ($V/V_0 = 1{,}1$) par l'augmentation de longueur du tube ($l/l_0 = 1{,}1$). Il est d'ailleurs à recommander d'apporter à cette méthode une légère modification, qui consiste à refaire le volume de 55 cm³ après inversion et refroidissement : l'inversion s'accompagne, en

(1) La valeur de r n'est pas égale à la valeur de s donnée dans le tableau du paragraphe 168 pour le sucre interverti, parce que la masse M_0 de saccharose donne une masse $1{,}05\ M_0$ de sucre interverti et parce que la mesure est faite ici en milieu acide (§ 174).

effet, d'une légère diminution du volume, de l'ordre de 1/4 de centimètre cube sur les 55 cm^3 [**617**].

Il est essentiel de suivre aussi exactement que possible les prescriptions relatives à la température et à la durée de la réaction d'inversion. De nombreuses études, tant expérimentales que théoriques, ont été consacrées à la mesure de la vitesse de cette réaction dans des conditions très variables [**616, 618** à **622**]. Il en résulte en particulier qu'elle varie énormément avec la température : pour obtenir une inversion complète (à 1/10 000 près) dans les conditions d'acidité usuelles, il faut 3 minutes à 70° C, 9 minutes à 60° C et 30 heures à 20° C. D'autre part, le sucre interverti est attaqué par l'acide chlorhydrique et cette réaction se traduit par une diminution, en valeur absolue, de son pouvoir rotatoire : le rapport R décroît par minute de 0,05 à 70° C, de 0,01 à 60° C. Il faut évidemment faire durer le chauffage assez longtemps pour que la réaction soit complète : mais une prolongation de sa durée entraîne une erreur d'autant plus grande que la température est plus élevée. Cette erreur est particulièrement difficile à éviter dans la méthode d'Herzfeld, réglementaire en Allemagne, où la solution doit rester 5 minutes à 69°; Jackson et Gillis recommandent, pour l'éviter, d'employer un bain-marie à 60° C seulement, et d'y laisser la solution 9 à 10 minutes en tout.

Lors de la mesure polarimétrique, il faut avoir soin de mesurer la température t de la solution, en employant un *tube à inversion*, c'est-à-dire un tube à tubulure permettant d'y placer un thermomètre. Nous avons vu, en effet, que le diviseur de Clerget est de la forme $D = 144 - 0{,}5\,t$; si on veut n'avoir qu'une erreur relative inférieure à 1/1000, il faut que l'erreur absolue sur D, qui est voisin de 134, soit inférieure à 0,13, et par conséquent que t soit connu à 1/4 de degré près.

174. Valeur du diviseur de Clerget. — Les pouvoirs rotatoires spécifiques du saccharose (§ 164), du glucose (§ 169), et du lévulose (§ 170) varient avec la concentration : d'après Vosburgh [**623**], le pouvoir rotatoire de chacun des sucres dans le mélange est le même que si sa concentration était la concentration totale. *On tient compte de ces variations* — dont la plus importante est celle qui est relative au lévulose — *en attribuant au diviseur de Clerget la valeur fonction de la concentration* :

$$D = D_0 + 0{,}0676\ C,$$

où C est le nombre de grammes de sucre total contenu dans 100 cm^3 de la solution.

La détermination de la rotation du sucre interverti s'effectue en solution acide : or le *pouvoir rotatoire du glucose, et par suite la valeur du diviseur de Clerget, varie assez considérablement avec la proportion d'acide ajouté*, comme

l'ont reconnu Dubrunfaut [**624**] et d'autres auteurs [**602, 625, 626**]. Il est donc important d'employer de l'acide chlorhydrique effectivement pur et fumant à 23° Baumé, contenant 38 % de H Cl; d'après Jackson et Gillis, la valeur du diviseur de Clerget, dans une solution contenant C′ cm³ de cet acide dans 100 cm³, est :

$$D = 141{,}12 + 0{,}250\ C' + 0{,}0676\ C - 0{,}5\ t.$$

Dans le mode opératoire décrit au paragraphe précédent, et pour un échantillon de saccharose pur, on a $C' = 500/55$ et $C = 1629/110$; on en déduit $D = 141{,}12 + 2{,}27 + 1{,}00 - 0{,}5\ t = 144{,}32 - 0{,}5\ t$, valeur très voisine de celle de Clerget.

Si le titre en saccharose de l'échantillon étudié est X, la concentration est 16,29 X/110, et la formule de Clerget devient, pour t voisin de 20° C :

$$X = \frac{100\ (n - n')}{143{,}32 + 0{,}01X - 0{,}5\ t} = \frac{100\ (n - n')}{133{,}32 + 0{,}0075\ (n - n') - 0{,}5\ (t - 20)}.$$

Il est facile de faire un calcul analogue pour un autre mode opératoire)u une autre charge-type. Pour la charge-type de 26 g de saccharose pur ɜt le mode opératoire d'Herzfeld (13 g de substance et 5 cm³ d'acide à 38 % lans 100 cm³), la formule de Jackson et Gillis donne, à 20° C, D = 133,25, ıombre plus fort que celui qu'avait indiqué Herzfeld (132,66) mais assez voisin de celui qu'a trouvé Steuerwald (133,05) [**627**].

175. Influence des impuretés et précision de la méthode. — La présence le l'acide chlorhydrique après l'inversion peut introduire des erreurs, noamment dans l'analyse des *mélasses*, lorsque les produits étudiés contiennent des matières azotées actives, telles que l'asparagine ou l'acide ıspartique, qui, comme l'a montré Pasteur [**628**], n'ont pas même pouvoir otatoire en milieu basique ou en milieu acide : cette cause d'erreur a déjà ɜté signalée par Dubrunfaut [**629**] en 1851. On peut essayer d'obtenir la nême valeur du pouvoir rotatoire des impuretés dans les deux lectures ɜn neutralisant exactement l'acide chlorhydrique après inversion, par la oude, la potasse ou l'ammoniaque, et en mesurant la polarisation directe ıprès addition d'une quantité égale de chlorure de sodium, de potassium u d'ammonium. Mais ces chlorures modifient légèrement le pouvoir otatoire spécifique du sucre interverti, et il faut adopter une valeur légèement différente des précédentes pour le diviseur de Clerget : cette inluence a été étudiée en particulier par Saillard [**630**] et par Jackson et Gillis **616**] : on trouvera dans le mémoire de ces derniers auteurs des prescriptions oncernant le mode opératoire et la valeur du diviseur de Clerget à adoper dans les différents cas.

Saillard a même signalé des cas spéciaux d'analyses de *betteraves* où

la réaction de Clerget donne des nombres grossièrement faux (de 50 %), la substance à étudier contenant d'autres produits hydrolysables par l'acide que le saccharose [**631**]. Il faut alors, suivant une méthode employée sans doute pour la première fois par Kjeldahl [**632**], provoquer l'inversion par l'action d'un ferment, l'*invertine*, qui est rigoureusement sélective; la formule de Jackson et Gillis donne, dans ce cas, comme valeur à 20° C du diviseur de Clerget pour une solution à 16,29 % de saccharose, D = 132,12 et, pour une solution à 13 %, D = 132 : cette dernière valeur est celle qui a été trouvée directement par Browne [**613**], tandis que Hudson [**633**] a trouvé 131,7 et Zerban [**634**] 132,09.

Il n'est pas douteux que l'emploi de l'invertine donnerait, dans tous les cas, des résultats plus sûrs que celui de l'acide chlorhydrique; mais sa préparation est trop délicate et son action trop lente pour que son usage puisse entrer dans la pratique courante. Il semble d'ailleurs résulter des discussions auxquelles elle a donné lieu depuis une vingtaine d'années [**635** à **638**, **623**] que l'*inversion chlorhydrique fournit des mesures susceptibles à peu près de la même précision que les mesures directes sur les solutions de saccharose pur* : l'erreur peut ne pas dépasser 0,05 à 0,1 sur le titre X pour 100, à condition que l'on choisisse convenablement le mode opératoire et la valeur du diviseur de Clerget suivant les impuretés présentes.

V. *ANALYSE QUANTITATIVE DES MÉLANGES DE SUCRES*

176. Analyse d'un mélange de saccharose et d'un autre sucre : application aux mélasses. — Soit un mélange, contenant uniquement comme substances actives du saccharose et un autre sucre, et soient X et Y les titres pour 100. Effectuons le dosage polarimétrique direct par la méthode ordinaire, avec la charge-type M_0; les rotations dues respectivement aux deux sucres, évaluées en degrés saccharimétriques, sont (§ 168) :

$$n_1 = X, \qquad n_2 = s\,Y,$$

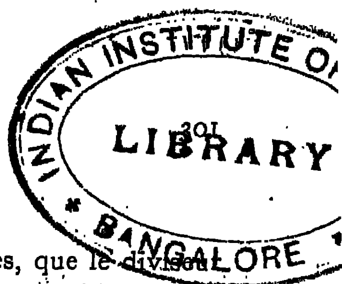
et la lecture saccharimétrique n correspond à leur somme $n_1 + n_2$:

$$n = X + s\,Y.$$

Effectuons maintenant l'inversion du saccharose; supposons que la rotation n_2 reste constante, tandis que la rotation n_1 du saccharose est remplacée par la rotation correspondante $r\,n_1$ du sucre interverti; nous obtenons la nouvelle lecture :

$$n' = r\,X + s\,Y.$$

Les deux relations obtenues permettent, comme l'a montré Biot [**609**] dès 1842, de calculer les deux titres X et Y; on obtient :



$$X = \frac{n - n'}{1 - r} \qquad Y = \frac{n' - n r}{s (1 - r)}.$$

La quantité $1 - r$ n'est autre, au coefficient 100 près, que le diviseur de Clerget : sa valeur dépend du mode opératoire choisi pour l'inversion; dans les conditions usuelles, pour $t = 20°$ C, on peut prendre $r = -0{,}34$, $1 - r = 1{,}34$. Quant au coefficient s, il dépend de la nature du sucre associé au saccharose, et est donné, pour C = 10 et $t = 20°$ C, par le tableau du paragraphe 168.

Il faut d'ailleurs bien noter que les calculs faits par ce procédé n'ont qu'une valeur approximative, à cause des variations du pouvoir rotatoire avec la concentration, variations qui sont particulièrement considérables pour le lévulose. Il semble bien, sauf peut-être pour ce dernier sucre, que la concentration qui règle la valeur des pouvoirs rotatoires spécifiques soit la concentration totale en sucre [**623**] : *il est prudent de faire les deux lectures, directe et après inversion, sous la même concentration totale*, ce qui est à peu près réalisé dans la méthode de Clerget, mais ne l'est pas du tout dans la méthode officielle allemande d'Herzfeld. En opérant en solution saline et en choisissant convenablement r, on peut obtenir une valeur très précise de X; on est beaucoup moins fixé sur les corrections à faire subir à la valeur de Y. Aussi utilise-t-on souvent au calcul de Y les résultats donnés par d'autres méthodes d'analyse, telles que le *dosage par la liqueur de Fehling des sucres réducteurs* (cf. § 177) : c'est ainsi que, dans l'analyse des *mélasses de canne*, où l'on a généralement un mélange de *saccharose* et de *sucre interverti*, le dosage polarimétrique par inversion donne le titre X en saccharose, tandis que le dosage par la liqueur de Fehling donne directement le titre Y en sucre interverti.

Dans les *mélasses de betteraves*, il est rare que l'on trouve du sucre interverti, mais le *saccharose* est souvent accompagné par du *raffinose* : ce dernier sucre est hydrolysé au cours de l'inversion chlorhydrique, son pouvoir rotatoire spécifique (rapporté à la substance anhydre) tombant, à 20° C, de $[\alpha_2] = 123°$ à $[\alpha'_2] = 63°$. Les équations qui donnent les titres X en saccharose et Y en raffinose sont alors, en posant $[\alpha_2]/[\alpha_1] = s$ et $[\alpha'_2]/[\alpha_1] = s'$:

$$n = X + s\,Y, \qquad n' = r\,X + s'Y,$$

d'où l'on tire les formules de Creydt [**639** bis] :

$$X = \frac{n s' - n's}{s' - s r}, \qquad Y = \frac{n - X}{s} = \frac{n' - n r}{s' - s r},$$

ou, en introduisant les valeurs numériques $r = -0{,}333$, $s = 1{,}852$, $s' = 0{,}949$, $s'/s = 0{,}512$:

$$X = \frac{0{,}512\,n - n'}{0{,}845}, \qquad Y = \frac{n - X}{1{,}852}.$$

Jackson et Gillis [**616**] ont donné des *corrections de température et de concentration* relatives à ces formules; il ne semble pas que nous connaissions les constantes polarimétriques du raffinose avec assez de précision pour que ces corrections soient sûres : elles ne sont intéressantes que pour des mélanges contenant peu de raffinose.

177. Analyse d'un mélange de trois sucres. — Nous venons de voir comment on peut, à l'aide des deux mesures polarimétriques directe et par inversion, obtenir deux équations; s'il y a trois inconnues à déterminer, il faut une troisième équation, qu'on obtient par le *dosage des sucres réducteurs*. On détermine quelle est la quantité de cuivre réduit par une masse donnée de l'échantillon à étudier, et on en déduit, par un calcul simple, quelle proportion pour 100 de glucose elle contiendrait si tout le sucre réducteur était à l'état de glucose : soit P la masse ainsi trouvée. On connaît ce qu'on appelle le *pouvoir réducteur* des différents sucres, c'est-à-dire qu'on sait que *1 g d'un certain sucre réduit la même quantité de liqueur de Fehling que p grammes de glucose* : si donc l'échantillon contient Y pour 100 de ce sucre, il donnera le même effet de réduction qu'un échantillon contenant pY de glucose. Si l'échantillon contient X pour 100 de saccharose et Y et Z pour 100 de deux sucres réducteurs de pouvoirs réducteurs p_1 et p_2, on aura :

$$p_1 Y + p_2 Z = P, \quad (1)$$

équation qui complètera le système des équations données par les mesures polarimétriques :

$$X + s_1 Y + s_2 Z = n, \quad (2)$$
$$r X + s_1 Y + s_2 Z = n'. \quad (3)$$

Nous avons donné le tableau des valeurs de s au paragraphe 168; les corrections de température, qu'on ne peut jamais négliger lorsqu'il y a du sucre interverti ou du lévulose, se déduisent facilement des formules des paragraphes 169 et 170. Voici d'autre part, d'après Browne [**640**], le tableau des valeurs de p :

Glucose.	$p = 1$
Sucre interverti	0,958
Lévulose	0,915
Lactose.	0,66 — 0,71
Maltose.	0,56 — 0,62

Il est facile, dans chaque cas, de résoudre le système des trois équations linéaires : le plus simple est généralement de calculer X d'après la différence $n - n'$ (§§ 172 à 175), puis de calculer la rotation $s_1 Y + s_2 Z = n - X$ due

aux sucres autres que le saccharose ; on obtient enfin Y et Z par les relations :

$$Y = \frac{s_2 P - p_2 (n - X)}{p_1 s_2 - p_2 s_1}, \qquad Z = \frac{s_1 P - p_1 (n - X)}{p_2 s_1 - p_1 s_2}.$$

Ce sont ces formules qu'on appliquera par exemple à l'étude d'un *nélange de saccharose, de sucre interverti et de glucose*, mélange qui se présente souvent dans l'examen des produits alimentaires ; on doit alors prendre, ι 20° C :

$$s_1 = -0{,}309, \quad s_2 = +0{,}793, \quad p_1 = 0{,}958, \quad p_2 = 1, \quad p_1 s_2 - p_2 s_1 = 1{,}07$$

On peut remarquer qu'un tel mélange, de titre Z pour 100 en glucose,)eut aussi bien être considéré comme un mélange de saccharose, de glucose :t de lévulose, présentant un excès Z de glucose : si l'on trouve pour Z ın nombre négatif, on en déduira qu'il y a du lévulose en excès au lieu de ;lucose, et on traitera le corps comme un mélange de *saccharose, sucre nterverti et lévulose* ($s_2 = -1{,}360$, $p_2 = 0{,}915$, $p_2 s_1 - p_1 s_2 = 1{,}02$).

Les mélasses de betteraves peuvent contenir un *mélange de saccharose, le raffinose et de sucre interverti* : il faut alors, dans l'équation (3), remplacer e coefficient s_1 relatif au raffinose par le coefficient s'_1 relatif au raffinose .ydrolysé. D'autre part, le dosage des sucres réducteurs donne alors directement le sucre interverti ($1/p_1 = 0$) : on calculera d'abord le titre Z pour 00 en sucre interverti, et l'on aura, comme au paragraphe 176, les titres X n saccharose et Y en raffinose :

$$= p_2 P, \qquad X = \frac{n s'_1 - n' s_1 + s_2 Z (s_1 - s'_1)}{s'_1 - s_1 r}, \qquad Y = \frac{n - X - s_2 Z}{s_1},$$

vec, à 20° C :

$$p_2 = 0{,}958, \quad s_1 = 1{,}852, \quad s'_1 = 0{,}949, \quad s_2 = -0{,}309, \quad r = -0{,}333.$$

178. Calcul des concentrations dans un produit liquide : lait, bière. — lous avons jusqu'ici envisagé la détermination des titres X, Y... pour 100 ans une substance dont on dissolvait, dans le volume $V_0 = 100$ cm³, ne masse égale à la charge-type en saccharose. Si la substance à étudier st liquide, on évitera toute pesée en étudiant directement ce liquide au olarimètre, et en calculant la concentration C pour 100 en sucre, c'est-à-ire la masse de sucre contenue dans le volume $V_0 = 100$ cm³.

Dans le cas où il n'y a qu'un seul sucre de pouvoir rotatoire spécifique :], cette concentration est donnée, en fonction de la rotation observée α, ar la relation (§ 155) :

$$C = \frac{100\,\alpha}{[\alpha]\,l}.$$

Si l'on utilise l'échelle saccharimétrique, à la lecture n correspond la rotation $\alpha = Kn$; en remplaçant K par sa valeur $[\alpha]_0 M_0 l_0/100 V_0$, et supposant l'observation faite sous la longueur $l = l_0 = 2$ dm, on obtient :

$$C = \frac{100\,[\alpha]_0}{[\alpha]} \frac{M_0}{100\,V_0} n = \frac{M_0}{V_0} \frac{n}{s}.$$

Avec les appareils français, où $M_0 = 16{,}29$ et $V_0 = 100$, on a :

$$C = 0{,}1629 \frac{n}{s}, \qquad n = \frac{s\,C}{0{,}1629}.$$

C'est cette formule que nous avons appliquée (§ 171) au *dosage du glucose dans l'urine* ($s = 0{,}793$).

On peut également l'appliquer au *dosage du lactose dans le lait*, dosage pour lequel l'application des méthodes saccharimétriques a été proposé pour la première fois par Poggiale [**641**] en 1849; on a, pour le nombre 10 C de grammes par litre :

$$10\ C = \frac{1{,}629}{0{,}790} n = 2{,}06\ n.$$

Un lait normal contient 45 à 50 grammes de lactose par litre, et donnera une rotation de 22 à 24 S, facile à mesurer.

Il faut, bien entendu, avant de faire la mesure, clarifier le lait en coagulant la caséïne et précipitant les matières grasses. On peut, par exemple, ajouter à 50 cm³ de lait 5 cm³ d'une solution à 50 °/₀ d'acide trichloracétique, agiter, chauffer légèrement et filtrer; on mesure la rotation dans un tube de 22 cm, pour compenser par l'augmentation de longueur du tube la dilution due à l'addition du réactif de clarification, et l'on multiplie la lecture obtenue par 0,97, pour tenir compte de l'augmentation de concentration qui correspond au volume du précipité (3 cm³ pour 100 en moyenne). Les résultats obtenus peuvent varier de 2 ou 3 ‰ suivant le mode de clarification employé : ils sont, à cette erreur près, d'accord avec ceux que donnent les dosages chimiques [**642**].

Dans l'analyse des *laits concentrés* et des *laits en poudre*, on pèse une masse égale à 5 fois la charge-type qu'on dissout dans l'eau et qu'on défèque au sous-acétate de plomb de façon à obtenir un volume de 500 cm³. Ces laits sont souvent additionnés de saccharose, qu'on doit doser par inversion : d'après certains auteurs, on peut négliger l'hydrolyse très lente du lactose en galactose et glucose, que provoque l'acide chlorhydrique au cours de l'inversion du saccharose. On peut aussi, suivant le règlement alle-

mand du 18 juin 1903, en tenir compte par des formules analogues à celles que nous avons données au paragraphe 176 pour les mélanges de saccharose et de raffinose, avec $s'/s = 1,016$.

Nous citerons comme autre exemple de dosage la *recherche, dans la bière, du glucose qui a pu y être ajouté.* On effectue la défécation en ajoutant à 100 cm³ de bière 10 cm³ d'une solution d'acétate neutre de plomb, et on fait la mesure saccharimétrique dans un tube de 22 cm : s'il y a, par litre de bière, G grammes de glucose et M de maltose, la rotation n est :

$$n = \frac{0{,}793}{0{,}1629}\frac{G}{10} + \frac{2{,}080}{0{,}1629}\frac{M}{10} = 0{,}496\ G + 1{,}273\ M.$$

Si d'autre part le dosage par la liqueur de Fehling indique une quantité de sucre réducteur équivalant à P grammes de glucose par litre, on a :

$$P = G + 0{,}62\ M.$$

Des deux relations écrites, on tire :

$$M = 1{,}035\ n - 0{,}513\ P, \qquad G = P - 0{,}62\ M.$$

179. Détermination des concentrations en saccharose, sucre interverti et glucose ou lévulose. — Les trois équations nécessaires s'obtiennent par la mesure de la rotation avant et après inversion, et par le dosage des sucres réducteurs. Les calculs sont identiques à ceux du paragraphe 177, avec la seule différence que, pour obtenir les concentrations C au lieu des titres X, Y, Z de la charge-type dissoute, il faut multiplier les rotations n et n' par 0,1629 et évaluer la masse P de sucres réducteurs pour 100 cm³ de solution. Soient S, I et G les concentrations pour 100 du saccharose, du sucre interverti et du glucose. Les rotations et la masse P évaluée en glucose sont alors données par :

$$0{,}958\ I + G = P, \qquad (1)$$
$$S - 0{,}309\ I + 0{,}793\ G = 0{,}1629\ n, \qquad (2)$$
$$-0{,}34\ S - 0{,}309\ I + 0{,}793\ G = 0{,}1629\ n' \qquad (3)$$

On tire facilement de ces équations les formules définitives :

$$S = 0{,}1214\ (n - n'), \quad I = 0{,}743\ P - 0{,}0388\ n - 0{,}1136\ n';$$
$$G = P - 0{,}958\ I = 0{,}288\ P + 0{,}0372\ n + 0{,}1087\ n'.$$

Si la valeur trouvée pour G est nulle, la solution ne contient que du saccharose et du sucre interverti; si elle est négative, c'est qu'elle contient un *excès de lévulose*; en désignant par L la concentration de ce dernier sucre,

un calcul analogue au précédent, avec pour le lévulose $s = -1,360$ et $p = 0,915$, fournit les formules :

$$S = 0,1214\,(n - n'),\quad I = 1,333\,P + 0,0371\,n + 0,1088\,n',$$
$$L = \frac{P - 0,958\,I}{0,915} = -0,301\,P - 0,0389\,n - 0,1105\,n'.$$

Les valeurs des coefficients indiquées ne sont correctes que pour $t = 20°$ C. On trouvera dans les traités spéciaux des tableaux donnant les valeurs à adopter pour les différentes températures. Les valeurs que donnent les divers auteurs peuvent présenter entre elles, et avec celles que nous venons de donner, des différences de l'ordre de 2 %, qui tiennent à ce qu'il a été fait des choix différents pour les valeurs des pouvoirs rotatoires du glucose ou du lévulose, ou, si l'on veut, pour la concentration à laquelle se rapportent ces coefficients. Il ne faut d'ailleurs pas attacher la moindre importance à ces différences; du moment qu'on ne fait pas les corrections de concentration — et on ne sait pas exactement comment les faire pour un mélange de sucres — il ne faut pas espérer que les erreurs relatives soient inférieures à 1 ou 2 %, précision d'ailleurs suffisante dans la plupart des cas.

On appliquera par exemple directement les formules au *dosage des sucres dans le vin*, après décoloration par le noir animal et défécation à l'acétate de plomb; dans cette opération, on dilue généralement de 100 à 110 cm³, et on compense cette dilution en faisant les mesures dans le tube de 22 cm. Le jus de raisin non fermenté contient du sucre interverti; la fermentation fait disparaître le glucose, de sorte qu'on doit trouver un excès de lévulose : une valeur trop faible du rapport du lévulose au glucose est l'indice d'une falsification, addition d'un moût non fermenté, addition de saccharose qui s'est interverti, ou addition de glucose commercial; cette dernière addition se reconnaît généralement à la présence de dextrine (§ 180).

180. Application aux matières alimentaires sucrées. — Les formules que nous avons données dans les paragraphes précédents permettent de traiter tous les problèmes relatifs au dosage des sucres dans les produits de confiserie; seuls, les procédés de préparation et de clarification des solutions peuvent varier. Les constantes polarimétriques employées dans les formules se rapportent à des concentrations de 10 % : il faut préparer les solutions de façon à être à peu près dans ces conditions.

Si l'on a à étudier un *produit liquide*, on est généralement amené à le diluer, par exemple au 1/4 s'il s'agit d'un *sirop*, au 1/10 s'il s'agit d'un *miel* : il n'y a, après avoir effectué les calculs, qu'à multiplier par 4 ou

par 10 les concentrations données, à partir des lectures faites, par les formules du paragraphe précédent. S'il s'agit d'une *liqueur* ou d'un *vin de liqueur*, il faut, avant toute autre opération, chasser l'alcool par évaporation au bain-marie, et ramener au volume primitif par addition d'eau distillée : la présence d'alcool modifie en effet assez notablement le pouvoir rotatoire du sucre interverti [**643**].

Dans le cas des *produits solides ou demi-solides*, tels que les *chocolats*, les *bonbons*, les *confitures*, on pèse une certaine masse qu'on fait digérer avec de l'eau chaude, on filtre, on lave le résidu à l'eau chaude, et on complète, à 20° C, le volume de solution qu'on désire obtenir ; on facilite quelquefois la dissolution des matières sucrées par l'addition d'un peu d'alcool qu'on évapore avant de compléter le volume. Il est commode de prendre une masse égale à un nombre entier de fois la charge-type de 16 g, 29 et de dissoudre dans un volume égal au même nombre de fois 100 cm^3 : les formules applicables sont alors celles du paragraphe 177.

L'intérêt du dosage du saccharose, du sucre interverti et du glucose ou du lévulose est de permettre de reconnaître les falsifications. Pour les *miels* par exemple, une quantité de saccharose supérieure à 10 % indique un *miel fantaisie* obtenu par addition de sucre à du miel, ou un *miel de sucre*, obtenu en nourrissant les abeilles avec du sucre.

Pour les *sirops et confitures*, le dosage des sucres permet de caractériser les produits *pur sucre*, préparés uniquement avec du jus de fruit et du saccharose, par opposition à ceux auxquels on a ajouté du glucose commercial. En effet, les fruits contiennent normalement du sucre interverti, et si certains contiennent un excès de lévulose, aucun ne contient de glucose en excès [**644**] : la quantité de glucose que peut contenir la préparation, si elle est à base de fruits, est très faible, de l'ordre de 1 % du sucre total, et l'on *peut affirmer qu'il y a eu addition de glucose commercial lorsqu'on trouve une proportion de ce sucre supérieure à 2 %*. En particulier, cette addition est évidente lorsque la rotation n — X due aux sucres autres que le saccharose (sucre interverti et glucose) est dextrogyre.

Il est d'ailleurs difficile d'évaluer la proportion de glucose qui a été ajoutée, car les sirops de glucose du commerce contiennent des proportions notables de *dextrine*; la rotation de cette substance, qui n'est pas précipitée par l'acétate de plomb employé à la défécation, s'ajoute avant et après inversion aux rotations produites par les sucres, de sorte que les formules ne sont plus applicables, sauf celle qui donne le saccharose dosé par inversion. La dextrine est fortement dextrogyre, son pouvoir rotatoire spécifique étant de 195° : on est averti de sa présence par le fait que la rotation n — X est considérable par rapport à la quantité de sucres réducteurs. On détermine alors séparément la rotation de la dextrine : à cet effet, on verse par petites portions, en agitant continuellement, 10 cm^3 du sirop à étudier dans 100 cm^3

d'alcool à 95°, auxquels on a ajouté 3 ou 4 gouttes d'acide chlorhydrique; dans ces conditions, la dextrine donne un précipité très net et sans entraînement de sucres; on le filtre, on le lave à l'alcool, on le redissout dans 50 ou 100 cm^3 d'eau chaude, on ájoute 1/10 du volume d'acétate neutre de plomb, et on mesure au polarimètre dans un tube de 22 cm. Il suffit de multiplier la rotation obtenue par le rapport des dilutions employées pour savoir quelle était, dans le dosage des sucres, la rotation n_d due à la dextrine, et l'on peut faire le calcul des sucres à partir des rotations $n - n_d$ et $n' - n_d$ qui leur sont dues. On peut aussi calculer la proportion de dextrine d'après la rotation n_d [**645**] : le résultat n'est pas très sûr, car il existe diverses variétés de dextrines, dont les pouvoirs rotatoires spécifiques peuvent différer de 20 à 30 % en plus ou en moins de la valeur moyenne + 195°.

CHAPITRE XI

POLARISATION ROTATOIRE CRISTALLINE

I. *POUVOIR ROTATOIRE DANS UNE DIRECTION DE BIRÉFRINGENCE NULLE*

181. Pouvoir rotatoire du quartz suivant son axe : phénomènes colorés. — Nous avons déjà vu qu'une lame de quartz à faces parallèles entre elles et perpendiculaires à l'axe optique, traversée suivant cet axe par un faisceau de lumière parallèle, produit une rotation de la vibration lumineuse, droite ou gauche suivant la nature du cristal, proportionnelle à l'épaisseur traversée (§ 100) : nous avons dit (§ 56) comment on utilise cette propriété pour la construction du compensateur de Soleil, et nous avons aussi étudié les variations de la rotation avec la température (§ 104).

Nous avons également dit (§§ 45, 132) que la rotation produite par une lame de quartz augmente rapidement lorsque la longueur d'onde diminue : à une vibration incidente donnée O P en lumière blanche correspondent, pour les diverses couleurs, une série de vibrations émergentes, O R, O J, O V (fig. 205), qui s'écartent progressivement de O P à mesure que

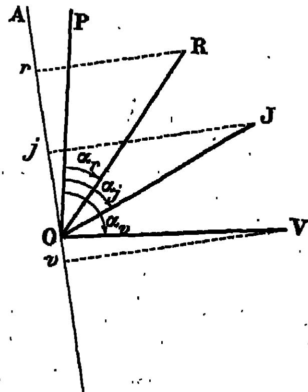


Fig. 205.

l'on parcourt le spectre du rouge au violet. Recevons ces vibrations sur un analyseur, qui ne laisse passer que leurs composantes Or, Oj, Ov suivant une certaine direction O A : elles sont inégalement affaiblies, et la lumière transmise est colorée; dans le cas de la figure 205, les radiations

violettes et bleues sont beaucoup plus affaiblies que les radiations jaunes et rouges et la teinte obtenue est une teinte orangée.

La teinte observée, en plaçant une lame de quartz perpendiculaire entre deux nicols, n'est pas modifiée si l'on tourne la lame dans son plan, ce qui ne modifie pas les orientations des vibrations émergentes O R, O J, O V; mais *elle est modifiée lorsqu'on tourne l'analyseur.* Deux orientations de l'analyseur perpendiculaires entre elles donnent deux teintes complémentaires : en effet, pour une radiation quelconque, quel que soit l'azimut de la vibration, la somme des intensités transmises pour ces deux positions est égale à l'intensité incidente et l'addition des intensités transmises pour toutes les radiations reconstitue, dans sa composition primitive, la lumière blanche incidente.

Lorsque l'analyseur éteint le jaune moyen O J (fig. 206), on obtient

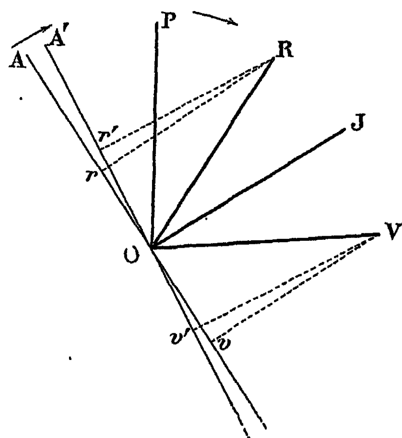


Fig. 206.

une teinte lie de vin dite **teinte sensible,** parce que les rotations à partir de cette position produisent des changements rapides de teinte : si on tourne l'analyseur dans le sens de la rotation produite par le quartz (de O A vers O A′), on diminue la proportion de radiations violettes et on augmente celle des radiations rouges, la teinte vire au rouge; si on le tourne en sens inverse, ce sont au contraire les radiations rouges qui sont affaiblies, la teinte vire au bleu. Ce phénomène peut être employé pour reconnaître le signe d'une lame de quartz : *le sens de sa rotation est celui dans lequel il faut tourner l'analyseur pour traverser la teinte sensible en virant du bleu au rouge.* Nous avons déjà indiqué comment l'emploi de la teinte sensible dans le *biquartz de Soleil* (§ 45) a permis de réaliser les premières mesures saccharimétriques précises.

Lorsque l'épaisseur du quartz devient de plusieurs centimètres, l'éventail des vibrations O R, O V occupe plusieurs circonférences : il existe dans le spectre un certain nombre de radiations éteintes, et la lumière transmise est du *blanc d'ordre supérieur*. Si on la reçoit sur la fente d'un spectroscope, on observe un *spectre cannelé*, dont les cannelures se déplacent lorsqu'on tourne l'analyseur; nous avons dit comment leur pointé peut être employé aux mesures de dispersion rotatoire (§ 69).

Nous ferons remarquer que *les phénomènes colorés présentés par une lame de quartz perpendiculaire entre deux nicols sont très différents de ceux que donne, dans les mêmes conditions, une lame biréfringente*. Dans ce dernier cas, à une lame d'épaisseur donnée ne correspondent que deux teintes, complémentaires l'une de l'autre; la rotation de l'analyseur ne modifie pas d'une façon continue la couleur obtenue, mais a seulement pour effet de la laver plus ou moins de blanc; le même effet est d'ailleurs obtenu par rotation de la lame. Il est donc facile, dans l'observation au Nörremberg ou au microscope polarisant, de distinguer les effets de la polarisation rotatoire de ceux de la biréfringence. D'autre part, les couleurs de polarisation rotatoire s'obtiennent en général avec des épaisseurs de la lame cristalline plus fortes que les couleurs de biréfringence. Enfin, les teintes elles-mêmes sont tout à fait différentes : Fresnel a montré que la raison en est que la différence de marche $\delta = (n' - n'') e$ qu'une lame biréfringente introduit entre les deux vibrations rectilignes privilégiées est approximativement indépendante de la longueur d'onde, tandis que le retard introduit par une lame de quartz perpendiculaire entre les deux vibrations circulaires privilégiées (§ 102) varie à peu près en raison inverse de la longueur d'onde.

Les couleurs produites par une lame de quartz perpendiculaire entre deux nicols ont été et sont encore souvent employées, par exemple dans certains problèmes de *photométrie* et de *colorimétrie*, pour produire, à partir de lumière blanche, des couleurs étalons de comparaison : aussi ont-elles été, depuis la première étude qu'en a faite Biot [**646**], l'objet de nombreux travaux, même de la part d'auteurs modernes [**647, 648**].

182. Les différents cristaux actifs (uniaxes et cubiques). — Les phénomènes présentés par le quartz ont été retrouvés, au cours du XIX^e siècle, dans un certain nombre d'autres cristaux uniaxes. L'activité optique existe également dans des cristaux appartenant au système cubique : la première observation en a été faite par Marbach [**649**] en 1854. Enfin, en 1901, Pocklington [**650**] a réalisé des mesures de pouvoir rotatoire dans des cristaux biaxes. Nous donnerons d'abord une liste des principaux cristaux actifs uniaxes ou cubiques, avec la valeur, pour la raie D, de la rotation par millimètre [**651** à **663, 649**].

Cristaux appartenant au système rhomboédrique ou hexagonal.

Quartz	21°,728	(§ 100)
Cinabre	325° (1)	(Descloizeaux).
Dithionate de potassium	8°,38	(Pape).
Dithionate de plomb	5°,53	(Bodländer).
Tartrate de rubidium	10°,7	(Wyrouboff).
Benzile	24°,8	(Descloizeaux).
Camphre de Matico	2°,07	(Hintze).
Periodate de sodium	23°,3	(Groth).
Sulfate double de potassium et de lithium	3°,44	(Traube).

Cristaux appartenant au système quadratique.

Carbonate de guanidine	14°,58	(Bodewig).
Sulfate de strychnine	13°,25	(Traube).
Sulfate d'éthylène-diamine	15°,5	(v. Lang).
Diacétyl-phénol-phtaléine	19°,7	(Bodewig).

Cristaux appartenant au système cubique :

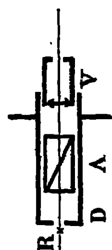
Chlorate de sodium	3°,16	(Sohncke Ch. E. Guye).
Bromate de sodium	2°,17	(Traube).
Acétate d'uranyle et de sodium	1°,48	(Marbach).
Sulfoantimoniate de sodium	2°,67 (2)	(Marbach).

Les cristaux des deux premières séries sont des cristaux biréfringents uniaxes, et la polarisation rotatoire n'y est observable en pratique que dans la direction de l'axe optique (cf. § 188).

Les cristaux cubiques ne sont pas biréfringents, et les cristaux cubiques inactifs se comportent, au point de vue de la propagation de la lumière, comme les corps isotropes inactifs. Il paraît certain (cf. § 194) que *les cristaux cubiques actifs se comportent également, au point de vue de la propagation de la lumière, comme les corps isotropes actifs : la rotation produite par une lame d'épaisseur donnée est indépendante de l'orientation de cette lame par rapport aux axes du cristal.* C'est ce qui résulte en particulier des mesures de Marbach et de celles de Sohncke [**662**] sur le chlorate de sodium, ainsi que d'expériences de Landolt [**664**] sur un liquide transparent obtenu en mettant du *chlorate de sodium* pulvérisé en suspension dans un mélange

(1) Pour le rouge.
(2) Pour le jaune moyen.

de même indice d'alcool et de sulfure de carbone : quoique les petits cristaux présentent alors toutes les orientations possibles, la rotation produite n'est pas modifiée, car le calcul du pouvoir rotatoire spécifique par les formules des paragraphes 105 et 106 fournit la même valeur pour les lames cristallines et pour la poudre en suspension.

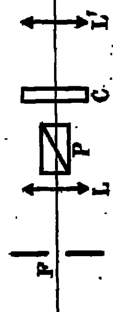


Signalons encore que des mesures ont été faites par Bodländer [**665**] sur des cristaux mixtes de *dithionate de plomb* et de *dithionate de strontium*, et par Perucca [**666**] sur des cristaux mixtes de *chlorate de sodium* et de *chlorate d'argent*. Les unes et les autres ont montré que les rotations produites par de tels mélanges peuvent être calculées par la loi de Biot (§ 108).

183. Mesure du pouvoir rotatoire des cristaux biaxes. — Les cristaux biaxes présentent, pour une radiation monochromatique déterminée, deux directions particulières dites les **axes optiques** du cristal, telles qu'il n'y a pas de biréfringence pour une onde plane normale à l'une de ces directions : c'est suivant ces axes optiques que l'on peut constater l'existence du pouvoir rotatoire; dès qu'on s'en écarte, les phénomènes de biréfringence ordinaire viennent masquer complètement les phénomènes de polarisation rotatoire. La difficulté de la mesure est beaucoup plus grande que pour les cristaux uniaxes tels que le quartz, parce que la biréfringence ordinaire croît beaucoup plus rapidement lorsqu'on s'écarte de l'axe optique (cf. § 191).

Fig. 207.

Le premier expérimentateur qui rechercha le pouvoir rotatoire dans un cristal biaxe fut Biot, qui examina avec soin la figure de polarisation chromatique donnée par une lame de *sucre* taillée perpendiculairement à un axe optique [**667**] : il remarqua que la bande sombre qu'on observe dans ces conditions au milieu des anneaux colorés, au lieu d'être absolument noire comme dans le mica, présente des indices de coloration indubitables, qui doivent être l'effet de la rotation. Le même phénomène fut également soupçonné par de Senarmont en 1851 sur les cristaux mixtes des *sels de Seignette* d'ammonium et de potassium [**668**]. Mais la confirmation définitive de son existence ne fut apportée qu'en 1901 par Pocklington [**650**], qui, opérant en lumière monochromatique, put mesurer la rotation de l'analyseur nécessaire pour obtenir l'extinction au centre; la technique des mesures fut ensuite successivement améliorée par Dufet [**669**], Wallerant [**670**] et Longchambon [**671**].



Pour n'employer que des ondes normales à l'axe optique, Longcham-

bon utilise aux mesures un faisceau très étroit, centré exactement sur cet axe. Le schéma du montage est représenté par la figure 207 : la lumière fournie par une source monochromatique F (deuxième fente d'un monochromateur) placée au foyer de la lentille L traverse le polariseur P, la lame cristalline C et la lentille L′; le faisceau utilisé est défini (§ 49) par la surface utile du cristal et le diaphragme D, situé dans le plan focal de la lentille L′, sur la moitié duquel est placée la lame demi-onde de l'analyseur à pénombre A, et sur lequel on met au point avec le viseur V. La lentille L′ a une grande distance focale, de l'ordre de 6 mètres, et le diaphragme D a un petit diamètre, de l'ordre de 1/2 millimètre : le faisceau qui traverse la lame cristalline lors de la mesure polarimétrique a donc une ouverture angulaire qui n'est que de quelques minutes. D'autre part, la lame cristalline C est placée sur une platine qui permet le réglage de son orientation : le centre du diaphragme D peut être repéré par un réticule R, et on fait coïncider avec ce réticule le pôle de la figure d'interférences que l'on aperçoit en enlevant le diaphragme D. En employant comme source de lumière les radiations monochromatiques de l'arc au mercure, l'erreur du pointé polarimétrique ne dépasse pas $0^o,1$. Il est important de noter que la direction des axes optiques n'est pas la même pour toutes les radiations du spectre, les directions correspondant aux radiations extrêmes du spectre visible pouvant faire entre elles un angle de plusieurs degrés. Cette *dispersion des axes* complique les mesures, en ce sens qu'elle oblige à refaire le réglage chaque fois qu'on passe d'une radiation à une autre, en ce sens aussi qu'*elle rend nécessaire l'emploi d'une lumière parfaitement monochromatique.*

184. Valeurs des pouvoirs rotatoires des cristaux biaxes. — Pouvoir rotatoire cristallin et pouvoir rotatoire moléculaire (1). — L'étude des cristaux biaxes présente un intérêt particulier au point de vue de la comparaison des pouvoirs rotatoires des corps actifs en solution (pouvoir rotatoire moléculaire, § 115) et à l'état cristallin. Si l'on se reporte aux tableaux du paragraphe 182, on voit, en effet, que les corps qui y figurent peuvent se partager en deux classes. Les uns, comme le *quartz*, le *chlorate de sodium*, les divers *dithionates*, le *benzile* ne possèdent pas le pouvoir rotatoire moléculaire : le pouvoir rotatoire n'existe pas dans les solutions de chlorate de sodium ou dans le quartz fondu. Les autres, au contraire, comme le *tartrate de rubidium*, le *sulfate de strychnine*, le *camphre*, sont actifs en solution : la dissymétrie de la molécule (chap. VIII), qui produit le pouvoir

(1) Dans ce chapitre, nous appellerons *pouvoir rotatoire moléculaire* [illegible] d'un corps isotrope tel qu'il est défini aux paragraphes 105 et 106. Nous [illegible] culaire uniquement pour le distinguer du pouvoir rotatoire à l'état cristallin, et non pas, comme au paragraphe 106, pour rapporter la rotation à la masse moléculaire.

e à l'état liquide ou à l'état dissous, existe évidemmcnt encore dans .l, et il paraît d'ailleurs normal que tous les corps qui possèdcnt le rotatoire moléculaire possèdent aussi le pouvoir rotatoire cristallin. ;jà cette idée qui avait guidé Biot dans son étude des cristaux de ıais il avait été impossible, au XIXe siècle, de la soumettre à un expérimental sérieux, car la plupart des substances actives donnent :aux biaxes.

travaux de Pocklington, de Dufet et de Longchambon ont montré .ce du pouvoir rotatoire dans tous les cristaux provenant de subs-ctives en solution qu'ils ont examinés : on peut aujourd'hui consi-mme absolument certain que l'*activité des molécules dissymétriques se retrouve toujours dans l'état cristallisé.*

xiste d'ailleurs aussi, parmi les cristaux biaxes actifs, un groupe ndant à celui du quartz, formé par des substances ne présentant ouvoir rotatoire moléculaire : nous reviendrons plus loin (§ § 198 ur l'interprétation de ce phénomène.

autre fait important, mis en évidence dès les premières mesures de ;ton, et sur la signification duquel nous reviendrons également plus 94), est l'*inégalité possible du pouvoir rotatoire suivant les deux axes* Pocklington a trouvé, pour les deux axes du *saccharose*, des rota-r millimètre qui étaient respectivement + 6°,4 et — 2°,2.

:i, d'après Longchambon, les valeurs des rotations par millimètre tain nombre de cristaux biaxes pour la radiation verte λ = 5461 A ure.

stances ne présentant pas le pouvoir rotatoire moléculaire :

ormiate de plomb anhydre	18°
ormiate de strontium à 2 H^2O	1°
ılfate de magnésium (ɛpsomite)	2°,30
cide iodique	58°,7

ubstances présentant le pouvoir rotatoire moléculaire :

›se	axe *a'*	+ 6°,19	[ρ] = + 366°	[α] = + 79°
	axe *a*	— 1°,80	— 111°,2	
droit d'ammonium		— 10°	— 625°	+ 40°
›malate d'ammonium		+ 37°,2	+ 1624°	+ 255°,8
ène-camphre droit		+ 10°	+ 881°	+ 528°
ımphre droit		— 82°	— 3793°	+ 484°,8

s ce dernier tableau on a inscrit, pour chaque corps, le *pouvoir spécifique* [α] observé en solution, pour la même radiation, et le *·otatoire spécifique cristallin* [ρ] calculé par la même règle (§ 105),

c'est-à-dire défini, à partir de la rotation ρ par millimètre (0,01 décimètr et de la densité d du cristal, par la relation :

$$[\rho] = \frac{100\ \rho}{d}.$$

On remarquera que *les pouvoirs rotatoires spécifiques*, qui sont ramen dans les deux cas à une même quantité de matière active, *ont des valeu nettement différentes pour le cristal et pour le corps à l'état dissous* : *ils pe vent même être de signes contraires.* C'est d'ailleurs le résultat qu'ava donné depuis longtemps l'étude des corps uniaxes, pour lesquels voici que ques valeurs du rapport $[\rho]_D/[\alpha]_D$:

Sulfate de strychnine.	+ 25	(Descloizeaux).
Camphre de Matico.	+ 6,14	(Traube).
Camphre des laurinées.	+ 1,17	(Traube).
Tartrate de rubidium.	— 14,8	(Wyrouboff).

185. Dispersion rotatoire cristalline. — Nous ne reviendrons pas s l'étude, que nous avons déjà faite (§ 136), de la dispersion rotatoire du quar et des formules qui ont été proposées pour la représenter : il est certain qu de tous les corps actifs, à activité moléculaire ou cristalline, le quartz e celui dont la dispersion rotatoire a été étudiée avec le plus de précision dans le plus grand domaine de longueurs d'onde. La dispersion d'un ce tain nombre d'autres cristaux cubiques et uniaxes actifs a été détermin par Rose [**672**] et des mesures sur le chlorate de sodium ont été égaleme faites par Perucca [**673**]. L'un et l'autre de ces auteurs ont montré que l résultats obtenus pour les cristaux incolores peuvent être convenableme représentés par des formules de Drude (§ 133).

La dispersion rotatoire des cristaux biaxes n'a jamais été étudiée d'u façon complète : la dispersion des axes oblige à n'employer aux mesur que des radiations presque parfaitement monochromatiques (§ 183); paraît difficile d'obtenir une lumière suffisamment monochromatique en même temps assez intense par purification spectrale de la lumière bla che; les mesures n'ont pu être faites jusqu'ici que pour la raie jaune du sodium ($\lambda = 5893$) et les raies jaunes ($\lambda = 5770$ et 5790), verte ($\lambda = 546$ et indigo ($\lambda = 4358$) du mercure. Du moins Longchambon a-t-il eu soi pour tous les cristaux qu'il a étudiés, de mesurer le pouvoir rotatoire po les différentes raies du mercure, et ces mesures ont fourni, pour les crista donnés par des substances actives, un résultat particulièrement rema quable : *bien que le pouvoir rotatoire spécifique moléculaire (en solution à l'état liquide) soit très différent du pouvoir rotatoire spécifique cristalli et ait même quelquefois un signe opposé, les deux phénomènes présentent l*

mêmes rapports de dispersion. Voici, par exemple, pour quelques corps, les valeurs du rapport de dispersion $\alpha_{436}/\alpha_{589}$:

	Moléculaire	Cristallin	Observations
Saccharose	1,87	1,88	axe *a'* dextrogyre
		1,90	axe *a* lévogyre
Tartrate droit d'ammonium	1,81	1,797	rapports $\alpha_{436}/\alpha_{579}$
Molybdomalate d'ammonium	2,36	2,38	
Benzylidène-camphre	2,48	2,47	
Anisal-camphre	2,31	2,27	
Camphre	2,918	2,7	en solution dans l'éther d'après Seherr-Toss [674]
	2,8		à l'état liquide.

La *dispersion rotatoire anormale* et le *dichroïsme circulaire* des cristaux actifs absorbants n'ont jamais fait l'objet d'études quantitatives complètes. Longchambon indique pourtant que ces deux phénomènes sont présentés très nettement par les cristaux biaxes colorés; il signale en particulier le dichroïsme circulaire intense des cristaux verts de *sulfate de nickel* pour la radiation 4358 Å [671] et l'inversion vers $\lambda = 0\mu,519$ du pouvoir rotatoire des cristaux de *rhodotrioxalate de potassium* [675]. C'est probablement à une cause analogue qu'il faut attribuer l'augmentation rapide du pouvoir rotatoire du *cinabre* dans le rouge signalée par Becquerel [676], et la difficulté qu'a rencontrée Rose [672] à représenter convenablement la dispersion rotatoire de ce corps par une formule de Drude. Il serait d'ailleurs particulièrement intéressant de déterminer les dispersions rotatoires des cristaux biréfringents au voisinage des bandes d'absorption, car la théorie de Born (§ 200) prévoit la possibilité d'y obtenir des courbes de dispersion nettement différentes de celles qui correspondent au pouvoir rotatoire moléculaire, les rotations pouvant être de même sens des deux côtés de la bande d'absorption.

Il est probable que la dispersion rotatoire cristalline diffère aussi de la dispersion rotatoire moléculaire au point de vue de l'effet produit par l'addition, à un corps transparent, d'une substance étrangère active : tandis que cet effet est sans influence dans le cas des solutions actives (§ 142), il n'est pas impossible qu'il puisse provoquer, dans le cas des cristaux, l'anomalie de dispersion et le dichroïsme circulaire. Nous avons déjà dit (§ 140) que ce dernier phénomène a été signalé par Dove et Haidinger dans les cristaux d'améthyste; Perucca [673] a observé des anomalies de dispersion dans des cristaux de chlorate de sodium colorés par une substance colo-

rante étrangère, anomalies qui disparaissaient par chauffage à 85° C et ne reparaissaient pas au refroidissement : ces diverses observations auraient évidemment besoin de confirmations.

II. *POUVOIR ROTATOIRE DANS UNE DIRECTION QUELCONQUE*

186. Hypothèse d'Airy. — Nous avons vu (§ 18) que l'onde plane qui se propage dans un cristal inactif comme le spath se compose en réalité de deux ondes distinctes, parallèles entre elles, se propageant avec des vitesses différentes, et transportant deux vibrations rectilignes rectangulaires; c'est également ce qu'on observe très approximativement dans le quartz pour des rayons perpendiculaires à l'axe, tels que ceux qui traversent la lame demi-onde de Laurent (§ 47). Au contraire, les rayons parallèles à l'axe transportent, avec des vitesses différentes, deux vibrations circulaires de sens inverses, dont l'interférence produit le phénomène de polarisation rotatoire (§ 102). Dans les deux cas, une vibration qui se propage dans le cristal doit être décomposée en deux vibrations privilégiées, qui s'y propagent sans altération, mais avec des vitesses différentes : la seule différence est que ces vibrations, approximativement rectilignes dans un cas, sont circulaires dans l'autre.

Il est évident que l'on doit passer d'une façon continue des unes aux autres lorsque le plan d'onde se rapproche progressivement du plan normal à l'axe du quartz. Airy émit, en 1831 [**677**], l'hypothèse que *les vibrations privilégiées que transporte, avec des vitesses différentes, un plan d'onde quelconque sont deux vibrations elliptiques conjuguées* (fig. 208), *ayant pour*

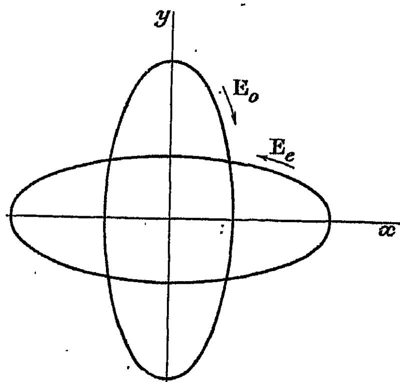


Fig. 208.

directions d'axes les directions rectangulaires des vibrations rectilignes privi-

légiées qui correspondraient à un milieu uniaxe inactif, et caractérisées par un même rapport b/a de leurs axes dépendant de l'orientation du plan d'onde. L'ellipse E_e, qui correspond à l'onde extraordinaire, a pour grand axe la projection Ox de l'axe optique sur le plan d'onde, l'ellipse semblable E_o, qui correspond à l'onde ordinaire, a au contraire cette projection pour petit axe.

Si le plan d'onde fait un angle assez grand avec le plan normal à l'axe, le rapport $h = b/a$ est très faible, les vibrations privilégiées sont très aplaties et se confondent très approximativement avec les vibrations rectilignes que donnerait un cristal inactif; dans le quartz, l'onde ordinaire se propage plus vite que l'onde extraordinaire (§ 18) : à l'ellipse E_o correspond une vitesse de propagation plus grande qu'à l'ellipse E_e, ou encore un indice de réfraction ordinaire n_o plus petit que l'indice extraordinaire n_e. A mesure que le plan d'onde se rapproche du plan normal à l'axe, le rapport h augmente, et les ellipses deviennent de plus en plus renflées; lorsque le plan d'onde est normal à l'axe, on a $h = 1$, les vibrations privilégiées sont les deux vibrations circulaires de Fresnel, les indices qui leur correspondent présentent la différence $n'' - n'$ que nous avons calculée au paragraphe 102. Si le quartz est droit, c'est la vibration circulaire droite qui se propage le plus vite : elle représente donc la limite vers laquelle tend l'ellipse ordinaire E_o; autrement dit, *dans un quartz droit, l'ellipse ordinaire* E_o *est une ellipse droite, l'ellipse extraordinaire* E_e *est une ellipse gauche* (fig. 208); dans un quartz gauche, les sens de parcours sont les sens inverses.

L'hypothèse d'Airy peut évidemment être étendue à tous les cristaux actifs biréfringents, uniaxes ou biaxes : la décomposition des vibrations correspondant à un plan d'onde donné en deux vibrations elliptiques conjuguées se propageant sans altération a jusqu'ici permis d'expliquer tous les phénomènes observés, et est d'ailleurs le premier résultat que fournissent toutes les théories générales qui ont été proposées (§ 200) de l'activité optique des milieux anisotropes. On peut même dire que cette décomposition correspond à une réalité physique, en ce sens qu'il est possible de séparer par réfraction les deux rayons correspondant aux deux vibrations elliptiques : l'existence de cette **biréfringence elliptique** a été montrée par Croullebois [**678**], à l'aide d'un biprisme formé d'un quartz droit et d'un quartz gauche, et analogue, dans son principe, au prisme composé avec lequel Fresnel a mis en évidence la biréfringence circulaire.

187. Superposition du pouvoir rotatoire et de la biréfringence. — Si l'existence de vibrations elliptiques privilégiées n'est pas douteuse, il est plus difficile d'établir les lois suivant lesquelles le rapport des axes h et les vitesses de propagation v_o et v_e dépendent de l'orientation du plan d'onde. On exprime plus commodément ces lois en considérant, suivant une hypothèse émise d'abord par Briot [**679**] et développée par Gouy [**680**], que l'ac-

tion du cristal résulte de la superposition de sa biréfringence et de son pouvoir rotatoire.

Considérons alors une certaine vibration elliptique gauche E, ayant pour directions d'axes la projection Ox de l'axe optique sur le plan d'onde et la droite perpendiculaire Oy, et soient a et $b = ah$ les longueurs de ses demi-axes. Ses équations sont, en faisant pour simplifier $a = 1$:

$$x = \sin \omega t, \qquad y = -h \cos \omega t.$$

Désignons par φ la différence de phase introduite entre les vibrations x et y par la traversée d'une épaisseur unité du cristal, supposé biréfringent et inactif, et par ρ son pouvoir rotatoire, rapporté à la même unité d'épaisseur et compté positivement pour un cristal droit. Nous supposons que la traversée d'une épaisseur infiniment petite dz du cristal introduit entre

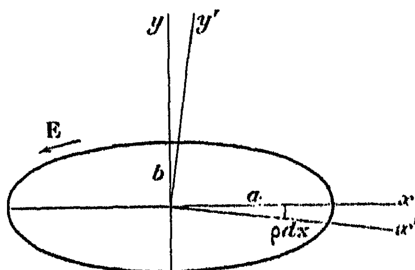


Fig. 209.

les deux vibrations la différence de phase $\varphi\, dz$, la vibration extraordinaire x étant retardée, et de plus les fait tourner vers la droite d'un angle $\rho\, dz$. Il en résulte que les équations de la vibration E' obtenue sont, en les rapportant aux axes Ox', Oy' (fig. 209) définis par l'angle Ox, O$x' = -\rho\, dz$, et en se bornant aux termes du premier ordre en dz :

$$\begin{cases} x' = \sin(\omega t - \varphi\, dz) = \sin \omega t - \varphi\, dz \cos \omega t, \\ y' = -h \cos \omega t. \end{cases}$$

Nous les rapporterons aux axes primitifs par le changement de coordonnées :

$$x = x' \cos \rho\, dz + y' \sin \rho\, dz = x' + \rho\, dz\, y',$$
$$y = -x' \sin \rho\, dz + y' \cos \rho\, dz = -\rho\, dz\, x' + y'.$$

Nous obtenons ainsi, en nous bornant toujours aux termes du premier ordre :

$$x = \sin \omega t - (\varphi + h\rho)\, dz \cos \omega t =$$
$$= \left[\sin \omega t - \frac{\rho}{h}\, dz \cos \omega t\right] - \left[\varphi + \left(h - \frac{1}{h}\right) \rho\right] dz \cos \omega t,$$

$$y = -h \cos \omega t - \rho\, dz \sin \omega t = -h \left[\cos \omega t + \frac{\rho}{h}\, dz \sin \omega t\right].$$

Si l'on pose $\rho/h = \varphi_1$, ces expressions sont identiques, aux termes du second ordre près, aux expressions :

$$\left\{\begin{array}{l} x = \sin(\omega t - \varphi_1\, dz) - \left[\varphi + \left(h - \frac{1}{h}\right)\rho\right] dz \cos \omega t, \\ y = - h \cos(\omega t - \varphi_1\, dz), \end{array}\right.$$

équation qui montre que l'ellipse E′ est identique à l'ellipse E à condition que l'on ait :

$$\frac{1}{h} - h = \frac{\varphi}{\rho}.$$

Cette condition est satisfaite pour deux valeurs h_1 et h_2 du rapport des axes telles qu'on ait $h_1 = -1/h_2$; la théorie de la superposition de la biréfringence et du pouvoir rotatoire donne donc le résultat que nous avons admis au paragraphe précédent, *il existe pour chaque plan d'onde deux ellipses conjuguées qui peuvent se propager sans altération.* Nous pouvons de plus calculer le rapport h des axes : la racine positive de l'équation en h obtenue, qui est inférieure à 1 dans le cas du quartz droit (φ et ρ positifs), est donnée par l'une ou l'autre des formules :

$$h = -\frac{\varphi}{2\rho} + \sqrt{\frac{\varphi^2}{4\rho^2} + 1}, \quad \text{ou} \quad \frac{1}{h} = \frac{\varphi}{2\rho} + \sqrt{\frac{\varphi^2}{4\rho^2} + 1}$$

Les équations obtenues pour la vibration elliptique E′ montrent qu'elle est retardée, par rapport à la vibration y, d'une phase $\varphi_1 dz$; la différence de phase entre les deux vibrations elliptiques privilégiées, pour une épaisseur unité, est :

$$\varphi' = \varphi_1 - \varphi_2 = \rho\left(\frac{1}{h_1} - \frac{1}{h_2}\right) = 2\rho\sqrt{\frac{\varphi^2}{4\rho^2} + 1} = \sqrt{\varphi^2 + 4\rho^2}.$$

188. Théorie de Gouy. — Expériences de vérification. — Si la normale à l'onde est très écartée d'un axe optique, la biréfringence est considérable par rapport à la rotation, le rapport φ/ρ est très grand, et h est très faible; d'autre part, la différence de phase φ' peut être mise sous la forme $\varphi' = \varphi\,(1 + 4\rho^2/\varphi^2)^{\frac{1}{2}} = \varphi + 2\rho^2/\varphi$, ce qui montre qu'elle diffère très peu de φ : les phénomènes sont presque identiques à ceux que présenterait un cristal inactif. Si l'onde est normale à un axe optique, on a $\varphi = 0$ et $h = \pm 1$: les vibrations privilégiées sont circulaires, et leur différence de phase $\varphi' = 2\rho$ est égale au double de la rotation, conformément au raisonnement de Fresnel (§ 102).

Pour achever le calcul pour une direction quelconque, Gouy admet que la valeur de φ n'est pas altérée par l'existence du pouvoir rotatoire, et peut par conséquent être calculée par les formules classiques relatives aux cristaux inactifs; il suppose d'autre part, par analogie avec les faits observés

sur les milieux isotropes et les cristaux cubiques, mais sans pouvoir en donner aucune justification, que le *pouvoir rotatoire* ρ *est indépendant de l'orientation de l'onde* : il est dès lors possible de calculer numériquement les valeurs de h et de φ'. Nous nous bornerons ici à indiquer quelle est la forme de la surface d'onde correspondant à cette hypothèse, dans le cas d'un quartz droit.

Si le cristal était inactif, les deux nappes de la surface d'onde (§ 18) se composeraient d'une sphère Σ_o et d'un ellipsoïde Σ_e (fig. 210) tangent intérieurement à la sphère aux deux points A A' où la sphère coupe l'axe optique.

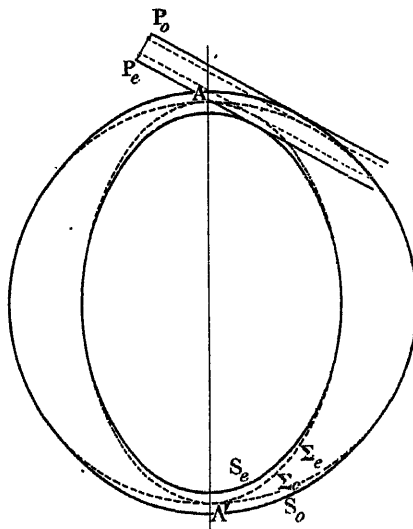


Fig. 210.

A cause de la biréfringence circulaire, les deux nappes ne sont plus tangentes mais présentent, en A et A', un intervalle correspondant à la différence de phase $\varphi' = 2\rho$; cet intervalle est d'ailleurs petit par rapport à la distance qui sépare les deux nappes à l'équateur, car la différence des indices qui correspondent aux deux vibrations circulaires $n'' - n' = 0{,}000\,071$ (§ 102) est 128 fois plus petite que la différence des indices principaux $n_e - n_o = 0{,}0091$ (§ 18). A une direction de plan d'onde quelconque correspond une différence de phase $\varphi' = \sqrt{\varphi^2 + 4\rho^2}$ qui est toujours supérieure à φ : l'écart des deux plans $P_o P_e$ parallèles à cette direction et tangents à la surface d'onde est toujours plus grand que celui des deux plans parallèles tangents à Σ_o et Σ_e. Il en résulte, si l'on admet que la moyenne des deux vitesses n'est pas modifiée par l'existence du pouvoir rotatoire (1), que la

(1) D'après la théorie de de Mallemann [693], c'est là une propriété générale de la moyenne géométrique des vitesses normales.

nappe ordinaire S_o, qui correspond pour un quartz droit aux vibrations droites (§ 186), est tout entière à l'extérieur de la sphère E_o, tandis que la nappe extraordinaire S_e est tout entière à l'intérieur de l'ellipsoïde Σ_e. Mais l'écart entre Σ_o et S_o d'une part, Σ_e et S_e d'autre part, devient très vite négligeable lorsqu'on s'écarte de l'axe optique; l'accroissement relatif de la distance des deux nappes à l'équateur est, en effet, donné par la relation :

$$\frac{\varphi' - \varphi}{\varphi} = \frac{1}{2}\frac{4\rho^2}{\varphi^2} = \frac{1}{2}\frac{(n'' - n')^2}{(n_e - n_o)^2} = \frac{1}{2.128^2} = \frac{1}{33000}.$$

L'écart entre les surfaces S et les surfaces Σ est environ 250 fois plus petit à l'équateur qu'aux pôles.

Une fois que l'on a calculé, pour une orientation donnée du plan d'onde, les valeurs de h et de φ', il est facile de calculer [**681, 691**] ce que devient, au cours de la propagation, une vibration quelconque, par exemple une vibration primitivement rectiligne; il suffit de la décomposer en deux vibrations elliptiques semblables aux vibrations privilégiées, et de les recomposer après avoir introduit entre elles une différence de phase correspondant à l'épaisseur traversée : la vibration obtenue est en général une vibration elliptique (cf. § 193). Inversement, de la mesure de l'azimut et de l'ellipticité de la vibration transmise pour une vibration rectiligne incidente connue, on peut déduire les valeurs de h et de φ' et chercher à vérifier les formules de Gouy. De nombreuses mesures ont été faites, par divers auteurs [**682** à **686**], pour des rayons dont les inclinaisons sur l'axe allaient jusqu'à 20°; nous renverrons, aussi bien pour les calculs que pour la description des expériences, aux traités de Bouasse [**5**] et de Pockels [**19**] et nous indiquerons simplement que *les résultats des expériences de Beaulard* [**686**], *qui sont les plus complètes et les plus précises, sont parfaitement d'accord avec la théorie de Gouy, tant que l'angle de la normale à l'onde et de l'axe optique ne dépasse pas* 10°; *pour les angles plus grands, les valeurs observées pour h sont systématiquement plus petites que les valeurs calculées.*

189. Rayons voisins de l'axe : figure d'interférences du quartz en lumière polarisée convergente. — Les deux nappes de la surface d'onde d'un cristal uniaxe inactif sont tangentes aux pôles A et A' (fig. 210) : il en résulte que la différence de phase φ, nulle quand la normale à l'onde coïncide avec l'axe optique, ne croît que très lentement quand elle s'en écarte, et que, *pour des rayons voisins de l'axe, les deux vibrations privilégiées sont encore approximativement circulaires.* Si l'on désigne par φ_0 la biréfringence pour des rayons perpendiculaires à l'axe, la biréfringence, pour une onde dont la normale fait avec l'axe un angle ω petit, est $\varphi = \varphi_0 \sin^2\omega$, et les ellipses privilégiées sont caractérisées par un rapport d'axes tel que $1 - h$ est approximative-

ment égal à $\frac{\varphi}{2\rho} = \frac{\varphi_0}{2\rho} \sin^2\omega = 128 \sin^2\omega$. Le calcul, dont on trouvera le développement dans un mémoire de Walker [**687**], montre que, quelle que soit la différence de phase introduite par la lame entre les deux vibrations elliptiques privilégiées, le rapport des axes de la vibration elliptique émergente est toujours inférieur à $1 - h$: si l'on fait, par exemple, $\omega = 30'$, on trouve $1 - h = 0{,}008$. Cet angle de 30′ est à peu près celui que font avec l'axe des quartz les rayons qui traversent le compensateur d'un saccharimètre industriel (§ 59) : on voit que l'ellipticité que peut introduire le compensateur est toujours inférieure à 8/1000, soit 30 minutes environ, et qu'elle n'empêche pas de faire les pointés saccharimétriques avec une précision suffisante (§ 94).

Le calcul montre d'autre part que *la rotation de la vibration approximativement rectiligne transmise n'est plus exactement la rotation* ρ *suivant l'axe* ; on obtient *l'ordre de grandeur* de ses variations en prenant pour valeur de la rotation :

$$\rho' = \frac{\varphi'}{2} = \sqrt{\rho^2 + \frac{\varphi^2}{4}} = \rho\left(1 + \frac{{\varphi_0}^2 \sin^4\omega}{4\rho^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \rho\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\varphi_0}{2\rho}\sin^2\omega\right)^2\right].$$

Il y a ainsi une variation relative du pouvoir rotatoire de l'ordre de $\frac{(1-h)^2}{2}$, soit, pour $\omega = 30'$, de l'ordre de 1/30000; si le compensateur produit une rotation de 30°, l'azimut de la vibration transportée par les rayons extrêmes ne diffère que d'une quantité de l'ordre de 4″ de celui de la vibration transportée par les rayons centraux; cet écart est absolument négligeable dans les mesures polarimétriques.

Lorsqu'on examine entre nicols croisés la figure d'interférences donnée en lumière convergente par une lame de quartz perpendiculaire à l'axe, d'épaisseur e, toute la partie centrale du champ correspond à des rayons peu inclinés sur l'axe pour lesquels l'action du quartz se réduit pratiquement, comme nous venons de le voir, à une rotation ρe de la vibration rectiligne incidente : la *figure présente une tache centrale dont la teinte est uniforme*; cette teinte varie, si l'on tourne l'analyseur, comme nous l'avons indiqué au paragraphe 181. Le bord du champ correspond au contraire à des rayons éloignés de l'axe, et l'effet du quartz est pratiquement le même que celui d'un cristal inactif : on observe les mêmes anneaux colorés et la même croix noire, entre nicols croisés, qu'avec une lame de spath perpendiculaire à l'axe.

Nous reproduisons ci-contre (fig. 211) la figure d'interférences obtenue en lumière monochromatique : on y voit la croix noire qui s'estompe à mesure qu'on s'approche de la tache centrale uniforme. Signalons d'ail-

leurs que, lorsque l'épaisseur est suffisante, la rotation $\rho' e$ dans la partie centrale où la croix noire n'est plus visible varie notablement d'un point à l'autre; cette variation peut être suffisante pour qu'il apparaisse dans cette

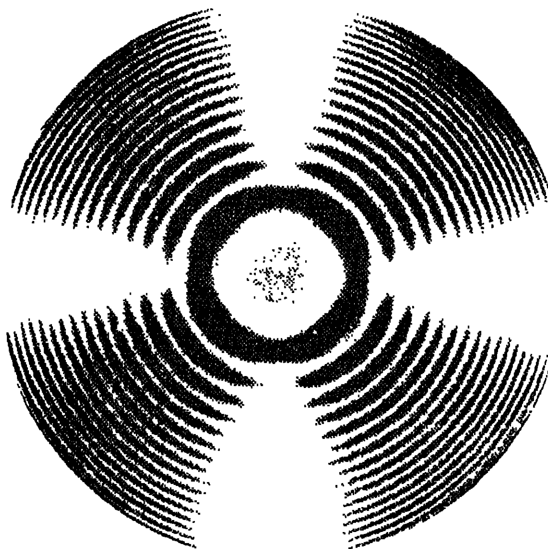


Fig. 211.

partie centrale des anneaux dont les rayons et les teintes suivent des lois différentes de celles des anneaux du spath : on trouvera, par exemple, l'étude de ces teintes dans des mémoires de Liebisch [**688**].

190. Spirales d'Airy. — Lorsqu'on examine en lumière convergente, entre nicols croisés, l'ensemble formé par la superposition de deux lames de quartz perpendiculaires à l'axe, d'égale épaisseur et de rotations inverses, on observe encore sur le bord du champ le même système d'anneaux et la même croix noire qu'avec une seule des deux lames. Le centre même du champ est noir, puisque la polarisation y reste strictement rectiligne; il est le point de départ de quatre courbes noires en forme de spirales, particulièrement visibles dans la région centrale où n'existent ni les anneaux, ni la croix noire : ce sont ces courbes qu'on appelle les spirales d'Airy, et que reproduit, pour un éclairage monochromatique, la figure 212.

Nous renverrons, pour la théorie de cette expérience, aux traités spéciaux et nous indiquerons seulement les caractères essentiels des spirales. Le sens de leur rotation, lorsqu'on s'écarte du centre, est celui de la lame traversée

la première : la figure 212 correspond à une lame de quartz gauche suivie d'une lame de quartz droit. Les spirales coupent les anneaux noirs dans les plans de vibration des deux prismes polariseur et analyseur, plans dont le tracé est marqué sur la figure d'interférences par la croix noire de la partie marginale; leurs tangentes au centre, assez facilement repérables sur la figure d'interférences, font avec ces plans de vibration des angles égaux à la moitié de la rotation produite par la première lame (fig. 213). Les figures 212 et 213 représentent les anneaux et les spirales en lumière monochromatique :



Fig. 212.

le diamètre des anneaux et l'inclinaison au centre des spirales varient naturellement d'une couleur à l'autre, et l'observation en lumière blanche donne lieu à des teintes, dont on trouvera, par exemple, les calculs dans le mémoire de Liebisch et Wenzel déjà cité [**647**].

Les spirales d'Airy s'observent quelquefois avec des lames perpendiculaires à l'axe, d'apparence parfaitement homogène : c'est que le quartz naturel est souvent constitué par une mâcle de cristaux droits et gauches; l'*améthyste* en particulier présente toujours cette constitution.

Les spirales d'Airy peuvent également être obtenues avec une lame simple, à condition de forcer la lumière, par une réflexion, à la traverser deux fois en sens inverses. Considérons, en effet, une lame de quartz droit Q, et une vibration OV la traversant dans le sens de A vers B (fig. 214 *a*) : un observateur

placé en B et regardant vers A la voit tourner vers la droite; un observateur placé en A et regardant vers B la voit au contraire tourner de droite à

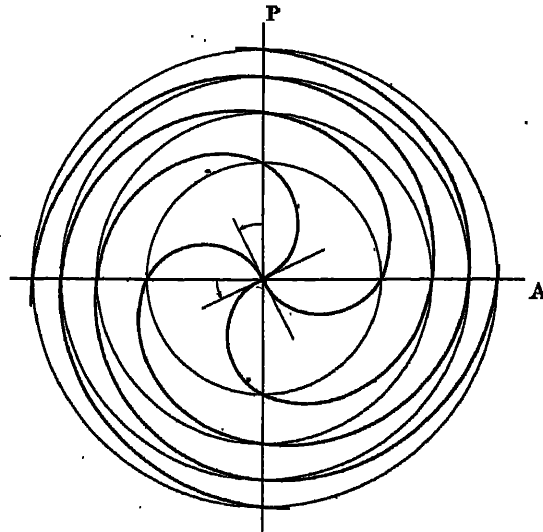


Fig. 213.

gauche, de OV vers OV′ (fig. 214 *b*). La réflexion en B sur un miroir M normal au rayon lumineux ne modifie pas l'orientation de la vibration O V′, et la traversée, de B vers A, de la lame de quartz droit Q, la fait tourner,

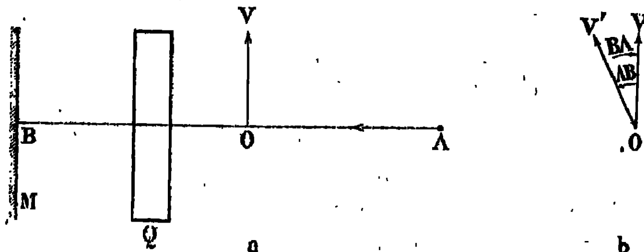


Fig. 214.

pour l'observateur placé en A qui reçoit le rayon lumineux, de la gauche vers la droite : la vibration se trouve ainsi ramenée à sa direction primitive OV, comme si elle avait traversé une lame gauche suivie d'une lame droite égale.

On observe donc facilement les spirales d'Airy en opérant, en lumière convergente, avec l'appareil de Nörremberg (§ 1), suivant le schéma de la figure 215 ; la figure d'interférences, qui se forme dans le plan focal de la

lentille L, est observée à l'aide de la loupe L'. Ce dispositif est employé par les constructeurs pour reconnaître si une lame de quartz est bien taillée

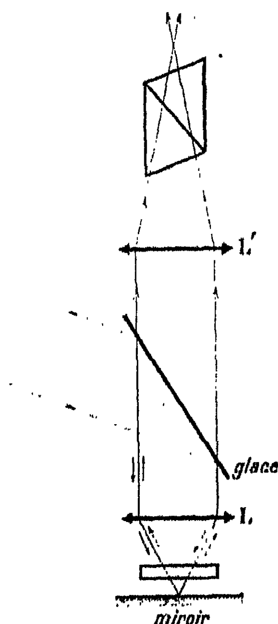


Fig. 215.

perpendiculairement à l'axe : des erreurs très faibles produisent en effet, dans les spirales, des déformations faciles à reconnaître.

191. Phénomènes au voisinage d'un axe dans les cristaux biaxes. Il existe toujours, dans les cristaux biaxes comme dans les cristaux uniaxes, des vibrations elliptiques privilégiées, qu'on peut calculer par l'hypothèse de la superposition de la biréfringence et du pouvoir rotatoire; dans tous les cas, les effets de l'activité optique deviennent négligeables dès que la normale à l'onde est assez écartée de l'axe optique pour que la biréfringence φ soit grande par rapport au pouvoir rotatoire. La seule différence est que cette dernière condition est réalisée pour des écarts plus faibles dans le cas des cristaux biaxes.

La figure 216 représente la *surface des vitesses normales* d'un cristal biaxe inactif : le point A où l'un des axes optiques la coupe n'est pas un point où les deux nappes sont tangentes, mais un ombilic où existe un cône tangent et où elles font entre elles un angle fini θ. La déformation de cette surface, pour un cristal actif, a été étudiée par Weder **[689]** dans l'hypothèse de Gouy d'un pouvoir rotatoire constant. La différence de phase $\varphi' = \sqrt{\varphi^2 + 4\rho^2}$ ne peut jamais s'annuler et les deux nappes sont entière-

ment distinctes; la modification de forme est indiquée par la figure 217 : les deux nappes sont séparées sur l'axe optique et les pointes coniques y

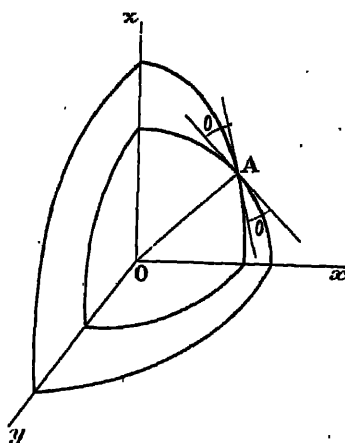


Fig. 216.

sont arrondies. La modification apportée à la *surface d'onde* est beaucoup plus complexe; les deux nappes sont séparées, mais la nappe intérieure

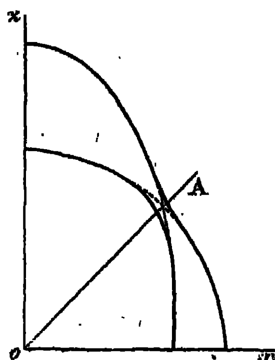


Fig. 217.

présente des points singuliers (fig. 218) : nous renverrons pour son étude aux mémoires de Pocklington [**650**] et de Voigt [**690**].

L'angle θ des deux nappes de la surface des vitesses normales d'un cristal biaxe inactif en un de ses ombilics étant fini, la biréfringence φ pour un plan d'onde dont la normale fait un petit angle ω avec l'axe optique est du premier ordre en ω, au lieu d'être du second ordre comme pour un cristal uniaxe (§ 189); le rapport des axes *k* des vibrations privilégiées diffère de l'unité de quantités qui sont de l'ordre de ω; une vibration incidente recti-

ligne donne une vibration elliptique dont l'ellipticité est de l'ordre de ω et dont la rotation ρ' diffère de la rotation au centre de quantités de l'ordre de ω^2. La variation $\rho' - \rho$ est ainsi beaucoup plus grande que dans le cas des uniaxes (§ 189) : pour un angle ω de 30′ par exemple (0,01 radian),

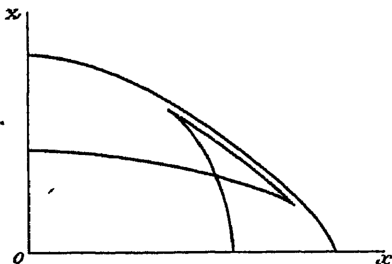


Fig. 218.

Longchambon [**671**] calcule que la variation relative $(\rho' - \rho)/\rho$ peut atteindre 1/150 pour le *saccharose*, 1/10 pour l'*acide tartrique* : *c'est ce qui rend nécessaire l'emploi de faisceaux extrêmement parallèles pour les mesures de pouvoir rotatoire des cristaux biaxes* (§ 183).

L'examen de la **figure d'interférences en lumière convergente** n'a d'intérêt qu'avec un éclairage monochromatique, à cause de la dispersion des axes. Dans ces conditions, une lame d'un cristal biaxe inactif perpendiculaire à l'un des axes optiques donne, entre nicols croisés, un système d'anneaux sombres, traversé par une ligne neutre sombre diamétrale. L'effet de la rotation est analogue à celui que nous avons décrit pour le quartz : la lumière réapparaît au centre de la figure et la ligne noire n'est plus visible que sur les bords (fig. 219). Lorsque l'on tourne l'analyseur, les anneaux s'effacent partiellement, et lorsqu'on a ainsi exactement compensé la rotation suivant l'axe optique, on voit apparaître au centre une tache noire, dont les dimensions sont d'ailleurs faibles, à cause de la rapide croissance de l'ellipticité de la vibration transmise lorsque la normale à l'onde s'écarte de l'axe optique (fig. 220). Les figures 219 et 220 reproduisent, d'après Longchambon, les figures d'interférences données par un cristal d'*acide iodique*, pour lequel la rotation suivant l'axe optique est de 235° : la tache centrale noire de la figure 220 est presque circulaire, tandis que, pour des rotations plus faibles, on obtient une tache elliptique. Nous renverrons, pour une étude plus détaillée de ces figures d'interférences, aux mémoires de Pocklington [**650**], Dufet [**669**], Joachim [**691**], Liebisch [**688**] et Longchambon [**671**]; on y trouvera également la description de la *spirale de Pocklington* (fig. 221) que l'on obtient, pour les fortes rotations, en examinant la lame entre un polariseur rectiligne et un analyseur circulaire, et des *spirales d'Airy*, qu'on obtient en employant le dispositif de la figure 215.



Fig. 219.

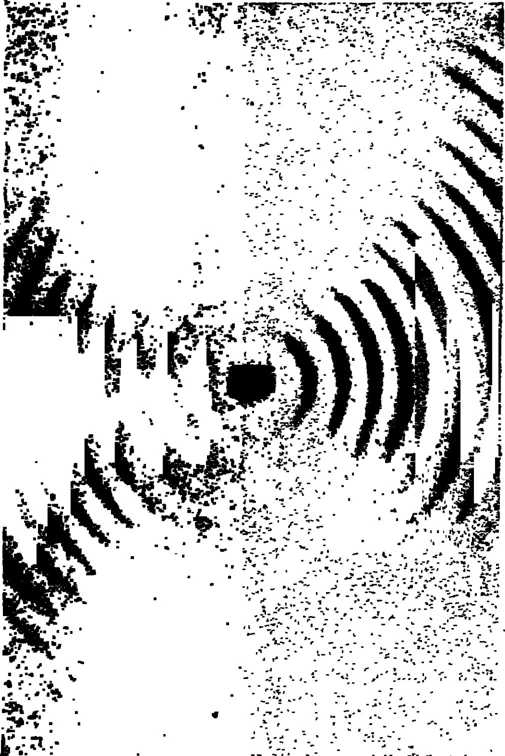


Fig. 220.

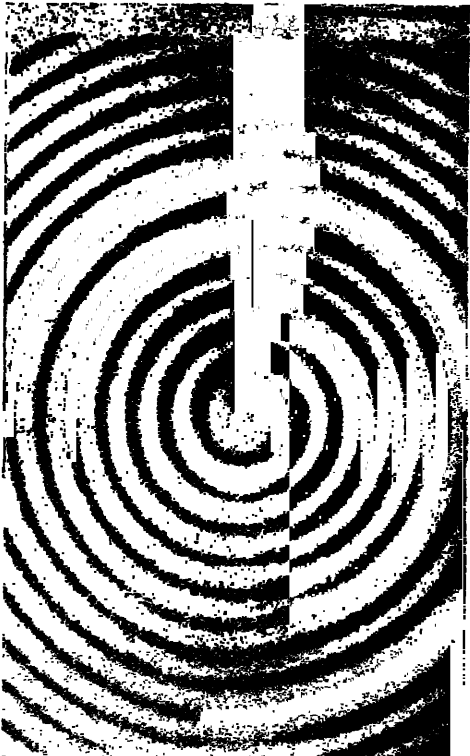


Fig. 221.

192. Superposition du pouvoir rotatoire et d'une biréfringence accidentelle. — Nous avons vu que l'existence du pouvoir rotatoire dans les cristaux biaxes n'avait été définitivement démontrée qu'en 1901 par Pocklington : mais on avait déjà depuis longtemps étudié expérimentalement les propriétés d'un milieu biaxe actif en réalisant un tel milieu par la *compression du quartz*. Brewster [**692**], puis Moigno et Soleil [**693**] avaient déjà reconnu qu'un cristal de quartz, sur lequel on exerce une pression dans une direction perpendiculaire à l'axe optique, présente les propriétés d'un cristal biaxe, le plan des axes optiques étant le plan défini par la direction de la pression et l'axe cristallographique. Dans la direction des deux axes optiques du quartz comprimé, l'action du cristal sur une vibration rectiligne se réduit à une simple rotation; Mach et Merten [**694**] ont reconnu que les couleurs présentées dans ces directions par les figures d'interférence en lumière blanche sont les mêmes que celles qu'on observe au centre des anneaux du quartz non comprimé; il en ont déduit que le *pouvoir rotatoire n'est pas modifié par la compression.*

Un ensemble important de mesures sur le quartz comprimé a été réalisé par Beaulard [**686**]. L'analyse des vibrations elliptiques transmises, à partir d'une vibration incidente rectiligne, par une onde se propageant suivant l'axe cristallographique, pour des pressions allant jusqu'à 530 kg/cm², a montré que l'*action du cristal sur cette onde peut être correctement représentée par la superposition, au pouvoir rotatoire constant, d'une biréfringence proportionnelle à la pression.* D'autre part, l'étude de la propagation dans les différentes directions du plan des axes, pour une pression constante de 195 kg/cm², correspondant à un angle des axes optiques d'environ 8°, a montré que *les propriétés optiques du quartz comprimé sont bien représentées par la théorie de Gouy, c'est-à-dire par la superposition à la biréfringence d'un pouvoir rotatoire indépendant de la direction de propagation.*

La *superposition de la biréfringence accidentelle à l'activité optique d'un liquide isotrope* a été réalisée par de Mallemann [**695, 696**] en soumettant ce liquide à un champ électrique (phénomène de Kerr) : on sait que le liquide acquiert alors les propriétés optiques d'un milieu uniaxe dont l'axe optique coïncide avec la direction du champ. Dans les expériences de de Mallemann, la lumière, polarisée rectilignement, traverse le milieu actif normalement au champ électrique et la vibration émergente est étudiée à l'aide d'un analyseur elliptique de Chaumont. *Pour tous les corps peu biréfringents étudiés* (pinène, tartrate d'éthyle, camphre), *les résultats sont parfaitement d'accord avec la théorie de Gouy, et avec l'hypothèse de la superposition à la biréfringence électrique d'un pouvoir rotatoire indépendant de ce champ.* Toutefois, les résultats des mesures faites pour la *carvone*, qui est nettement plus biréfringente, présentent des écarts notables avec les prévisions de la théorie de Gouy : malheureusement, les mesures sont

extrêmement délicates et ces écarts, quoique systématiques, sont à peine supérieurs aux erreurs expérimentales; il n'est donc pas possible de tirer des conclusions bien nettes de leur existence.

193. Rayons perpendiculaires à l'axe dans le quartz. — La biréfringence φ est alors très grande par rapport à la rotation ρ; si nous désignons par h celle des racines de l'équation en h du paragraphe 187 qui a la plus petite valeur absolue, cette racine est très voisine de zéro, et est négligeable devant son inverse $1/h$, de sorte que l'équation en h peut s'écrire simplement :

$$\frac{1}{h} = \frac{\varphi}{\rho} \quad \text{ou} \quad h = \frac{\rho}{\varphi}.$$

Considérons une lame de quartz droit ($h > 0$) parallèle à l'axe, et une vibration incidente rectiligne V parallèle à l'axe optique : c'est la résultante des deux vibrations elliptiques privilégiées gauche et droite de rapport d'axes h et $-1/h$ (fig. 222) :

$$(\mathrm{G}) \begin{cases} x_1 = \sin \omega t \\ y_1 = -h \cos \omega t \end{cases} \quad (\mathrm{D}) \begin{cases} x_2 = h^2 \sin \omega t \\ y_2 = h \cos \omega t \end{cases} \quad (\mathrm{V}) \begin{cases} x_1 + x_2 = (1 + h^2) \sin \omega t \\ y_1 + y_2 = 0 \end{cases}$$

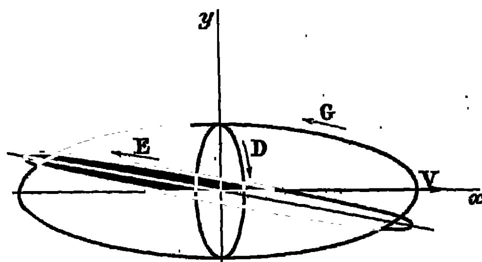


Fig. 222.

La traversée de la lame de quartz droit avance la vibration droite (§ 186) d'une quantité très approximativement égale à φ (§ 188); les équations des vibrations privilégiées à la sortie de la lame sont :

$$(\mathrm{G}) \begin{cases} x'_1 = \sin \omega t \\ y'_1 = -h \cos \omega t \end{cases} \qquad (\mathrm{D}) \begin{cases} x'_2 = h^2 \sin (\omega t + \varphi) \\ y'_2 = h \cos (\omega t + \varphi) \end{cases}$$

La composition de ces deux vibrations fournit une vibration elliptique E dont nous pouvons écrire les équations, en négligeant les termes en h^2, sous la forme :

$$(\mathrm{E}) \begin{cases} x = x'_1 + x'_2 = \sin \omega t, \\ y = y'_1 + y'_2 = -h (1 - \cos \varphi) \cos \omega t - h \sin \varphi \sin \omega t. \end{cases}$$

Comme h est très petit, cette ellipse diffère assez peu de la vibration rectiligne $x = \sin \omega t$: désignons par α l'angle de son grand axe avec Ox en le comptant positivement vers la droite, et par tg ψ le rapport de ses axes en le comptant positivement pour une ellipse gauche : il résulte des formules du paragraphe 92 que l'équation de l'ellipse E est, en se bornant aux termes du premier ordre en α et ψ :

$$(\mathrm{E}) \quad \begin{cases} x = \sin \omega t, \\ y = -\psi \cos \omega t - \alpha \sin \omega t. \end{cases}$$

L'identification avec les équations précédentes donne immédiatement les valeurs de α et de ψ :

$$\alpha = h \sin \varphi, \qquad \psi = h\,(1 - \cos \varphi).$$

Sauf le cas, peu intéressant, où le retard est égal à 2π, la *vibration émergente est toujours une vibration elliptique gauche, et son grand axe oscille à droite et à gauche de Ox lorsque la différence de phase* φ *varie de* 0 *à* 2π : les variations de la forme de l'ellipse E sont représentées par la figure 223.

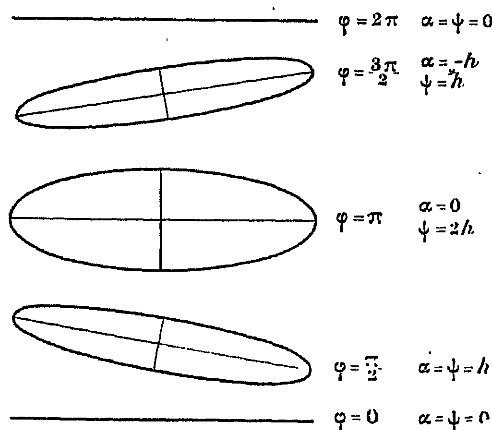


Fig. 223.

En particulier, *pour une lame demi-onde* ($\varphi = \pi$), *l'ellipticité de la vibration transmise est égale à 2h*; on démontre que ce dernier résultat reste valable lorsque la vibration incidente fait un petit angle avec l'axe optique, comme c'est le cas dans le mode d'emploi habituel d'une lame demi-onde dans les appareils polarimétriques. On sait, en effet, depuis longtemps qu'il est impossible d'éteindre complètement dans un polarimètre de Laurent la plage qui correspond à la lame demi-onde; d'après des mesures de Voigt [**697, 690**], la valeur de h est 0,0019 : l'ellipticité $2\,h$ produite par une lame demi-onde est donc 0,0038, soit $\psi = 13'$; la *lumière parasite ainsi intro-*

duite lors du pointé polarimétrique est négligeable; elle ne cesserait de l'être que si l'on voulait réduire le demi-angle de pénombre à une valeur inférieure au demi-degré.

194. Théorie générale du pouvoir rotatoire dans les milieux anisotropes. — Si l'on calcule, d'après la théorie de Gouy, l'ellipticité h des vibrations privilégiées correspondant dans le quartz à des rayons perpendiculaires à l'axe, en admettant que la rotation ρ est la même que suivant l'axe, on trouve (cf. §§ 187 et 188) :

$$h = \frac{\rho}{\varphi_0} = \frac{1}{2}\frac{n'' - n'}{n_e - n_o} = \frac{1}{256} = 0{,}0039,$$

valeur qui est environ deux fois plus forte que la valeur trouvée expérimentalement par Voigt et confirmée par Houstoun **[698]** et Wever **[699]**. Il est donc certain que la théorie de Gouy doit être modifiée : si l'on peut encore admettre que les propriétés optiques d'un cristal actif résultent de la simple superposition de la biréfringence et du pouvoir rotatoire, il faut admettre que *le pouvoir rotatoire dépend de l'orientation du plan d'onde.* Cette conséquence des mesures de Voigt est indiscutable depuis que l'on sait que certains cristaux biaxes, tels que le *saccharose* et le *rhamnose*, présentent des pouvoirs rotatoires différents, et même de sens contraires, suivant les deux axes optiques (§ 184).

La théorie électromagnétique de la propagation de la lumière dans un milieu actif anisotrope a fait l'objet d'un certain nombre de travaux, parmi lesquels nous citerons ceux de Gibbs **[700]**, de Drude **[701]** et surtout ceux de Voigt **[697, 690]**, qui sont devenus classiques. Comme la théorie de Drude relative aux corps actifs isotropes (§ 131), la théorie de Voigt est une théorie purement formelle, qui introduit le pouvoir rotatoire par l'addition aux équations de Maxwell de termes sans signification physique précise. Elle fait dans ses calculs certaines approximations qui permettent de retrouver le principe de Gouy de la superposition des effets de la biréfringence et des effets du pouvoir rotatoire, et par conséquent toutes les formules du paragraphe 187, à condition d'introduire un pouvoir rotatoire ρ fonction de l'orientation du plan d'onde : si l'on porte, à partir d'une origine fixe et dans la direction de la normale à l'onde, un vecteur de longueur égale à $1/\sqrt{\rho}$, le lieu des extrémités de ce vecteur est une surface du second degré, que Chipart **[702]** appelle la *surface de gyration*. Cette surface peut d'ailleurs être formée par l'ensemble de deux hyperboloïdes conjugués, ayant même cône asymptote; le pouvoir rotatoire s'annule quand la normale à l'onde est parallèle à une des génératrices de ce cône, et les deux hyperboloïdes correspondent à des rotations de sens opposés : c'est ce qui arrive pour le *saccharose* et le *rhamnose*.

Nous renverrons, pour l'étude des formes que peut présenter la surface de gyration dans les différents groupes cristallins, aux mémoires de Voigt et au traité de Pockels [**19**]. Nous ferons seulement remarquer que *les éléments de symétrie de l'assemblage cristallin sont nécessairement des éléments de symétrie de cette surface, en même temps que des éléments de symétrie de l'ellipsoïde des indices dont dépend la biréfringence.*

Dans un cristal cubique, l'une et l'autre surface sont des sphères, et le cristal a les propriétés optiques d'un milieu actif isotrope, c'est-à-dire présente une biréfringence nulle et un pouvoir rotatoire constant dans toutes les directions.

Dans un cristal uniaxe, comme le quartz, l'axe cristallographique est un axe de symétrie ternaire, et est par suite un axe de révolution de la surface de gyration; le pouvoir rotatoire ρ ne dépend que de l'angle ω de la normale à l'onde avec l'axe optique et sa différence $\rho - \rho_0$ avec le pouvoir rotatoire le long de l'axe est proportionnelle à $\sin^2 \omega$. Ses variations sont donc négligeables tant que l'angle ω reste petit et l'on comprend pourquoi les expériences de Beaulard (§ 188), faites pour des valeurs de ω inférieures à 20°, vérifient assez bien l'hypothèse de Gouy du pouvoir rotatoire constant, et pourquoi cette hypothèse rend parfaitement compte de tous les phénomènes observés en lumière convergente (§§ 189 et 190).

Dans un cristal biaxe, il peut ne plus y avoir aucun élément de symétrie cristallographique, et les axes de symétrie de la surface de gyration peuvent être orientés de façon absolument quelconque par rapport à ceux de la surface d'onde : c'est ce qui explique que le pouvoir rotatoire puisse être différent suivant les deux axes optiques. En ce qui concerne les figures d'interférences obtenues en lumière convergente au voisinage de ces axes, le champ dans lequel on observe les effets du pouvoir rotatoire est tellement restreint qu'il peut toujours y être considéré comme constant.

Les théories moléculaires de Born et de de Mallemann (§ 200) conduisent aux équations mêmes que Voigt a prises comme point de départ, et aboutissent par suite aux mêmes conclusions que la théorie de Voigt. Nous indiquerons seulement que de Mallemann [**696**] a développé le calcul, pour les milieux isotropes actifs rendus biréfringents par l'orientation des molécules sous l'action du champ électrique ou magnétique, dans le cas où les approximations faites par Voigt ne sont plus valables, c'est-à-dire dans le cas où la biréfringence est forte. L'on trouve alors que *les deux vibrations elliptiques privilégiées n'ont plus le même rapport d'axes, et que par suite l'action du milieu sur une vibration quelconque, pour une direction de plan d'onde donnée, ne peut plus être calculée par la superposition d'un pouvoir rotatoire et d'une biréfringence.* Mais il convient d'ajouter que les conditions expérimentales réalisées jusqu'ici dans l'étude de la biréfringence acci-

dentelle des corps actifs ne produisent jamais une biréfringence assez forte pour qu'il y ait lieu de tenir compte des corrections ainsi apportées à la théorie de Gouy.

Signalons également que Försterling [703] et Voigt [704] ont développé une théorie des **cristaux actifs absorbants** : le résultat essentiel en est qu'il existe encore dans un tel milieu deux vibrations elliptiques privilégiées, de sens inverses et de même rapport d'axes, qui s'y propagent sans subir de déformation, avec des réductions d'intensité différentes. Mais l'orientation de leurs axes n'est plus la même que dans un milieu transparent; les grands axes des ellipses privilégiées font des angles égaux et de sens opposés avec les directions des vibrations rectilignes privilégiées données par la considération de la biréfringence seule.

III. *POUVOIR ROTATOIRE CRISTALLIN ET STRUCTURE DES CRISTAUX*

195. Symétrie des cristaux actifs. — Pasteur a montré (§ 115), d'une façon tout à fait générale, qu'un milieu doué de pouvoir rotatoire possède la dissymétrie particulière qui se traduit par la non superposabilité de ce milieu à son image dans une glace; un tel milieu ne peut présenter ni centre ni plan de symétrie. Comme les cristaux holoèdres possèdent tous un centre de symétrie, *les cristaux actifs ont toujours une constitution hémièdre* (ou tétartoèdre), et leur hémiédrie est celle que l'on désigne du nom d'*hémiédrie énantiomorphe* et qui est précisément caractérisée par l'absence de centre et de plan de symétrie. On trouvera dans tous les traités de Cristallographie la répartition des cristaux en groupes suivant leurs éléments de symétrie, et la liste des onze groupes cristallins, présentant l'énantiomorphie, auxquels peuvent appartenir les cristaux actifs.

En réalité, le *caractère propre de la dissymétrie des phénomènes de polarisation rotatoire est l'absence de centre de symétrie* : s'il existait dans le

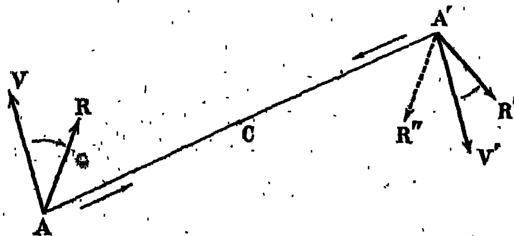


Fig. 224.

milieu actif un centre de symétrie O (fig. 224), les deux vibrations rectilignes symétriques A V et A'V', se propageant dans les directions symé-

triques A C et A′ C, devraient subir des rotations symétriques par rapport à C; or, les rotations réelles de A V vers A R et de A′ V′ vers A′ R′ ne le sont pas, parce que le pouvoir rotatoire ne change pas de signe lorsqu'on inverse le sens de propagation. On doit, par exemple, se représenter les deux vecteurs A R et A′ R′ de la figure 224 tous deux en avant du plan V A A′ V′, alors que le vecteur A′ R″ symétrique de A R est en arrière.

Dans le milieu isotrope, une droite quelconque A A′ est un axe d'isotropie : si un tel milieu possédait un plan de symétrie P, il aurait aussi un centre de symétrie C (fig. 225), et la conclusion de Pasteur (§ 115) est parfaitement justifiée. Dans un milieu cristallin au contraire, l'existence d'un plan de symétrie n'est pas incompatible avec l'absence de centre de symétrie, et il peut y avoir des cristaux actifs autres que les cristaux énantiomorphes. En fait, *tous les cristaux actifs connus sont énantiomorphes* : nous continuerons donc dans ce qui suit à employer le mot de *dissymétrie* au sens de Pasteur, et à entendre par là l'absence de centre et de plans de symétrie.

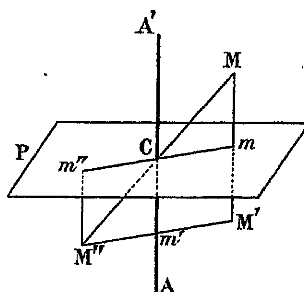


Fig. 225.

196. Pouvoir rotatoire et dissymétrie de forme cristalline. — Il ne nous paraît pas douteux aujourd'hui que *tout milieu cristallin actif est dissymétrique*, car nous considérons comme un principe absolument général qu'un phénomène quelconque (ici la propagation de la vibration lumineuse) possède tous les éléments de symétrie des causes qui le déterminent (ici la structure du milieu). Mais nous pouvons nous demander quels sont les autres caractères auxquels nous pouvons reconnaître la dissymétrie du milieu.

Un caractère important de la symétrie cristalline est la symétrie de forme des cristaux, qui se traduit, dans le cas de la dissymétrie énantiomorphe, par l'apparition de faces hémièdres. Nous avons déjà étudié ce phénomène à propos des cristaux des substances qui possèdent le pouvoir rotatoire moléculaire (§ 116) : d'après la **loi de Pasteur**, les faces hémièdres peuvent toujours y apparaître pour des conditions de cristallisation favorables;

mais nous avons vu qu'il y avait des exceptions indubitables. La loi de Pasteur semble encore vérifiée dans le cas des cristaux tels que le quartz, obtenus par cristallisation d'une substance inactive. C'est d'ailleurs sur le quartz que Herschel [**705**] observa pour la première fois, en 1821, les faces hémièdres (fig. 226), présentant les deux dispositions symétriques non super-

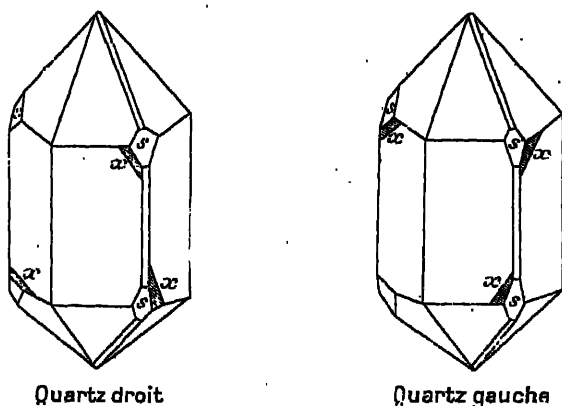


Fig. 226.

posables pour les cristaux optiquement droits et gauches; c'est parce qu'il avait observé l'énantiomorphisme de forme des cristaux de *chlorate de sodium* que Marbach [**649**] eut l'idée d'y rechercher le pouvoir rotatoire : il constata effectivement que ces cristaux sont optiquement droits ou gauches suivant que la dissymétrie des faces est droite ou gauche.

La relation entre l'hémiédrie du quartz et son pouvoir rotatoire a fait l'objet de nombreuses discussions : il est certain qu'il existe des cristaux de quartz de pouvoir rotatoire normal et de forme holoèdre; il est certain qu'un même cristal peut présenter dans certaines parties les faces hémièdres à droite et dans d'autres les faces hémièdres à gauche; il est certain qu'un cristal parfait au point de vue de ses formes extérieures peut être constitué de portions droites et de portions gauches au point de vue optique. Il semble qu'on doive conclure, comme nous l'avons fait au paragraphe 116, que si *l'existence du pouvoir rotatoire traduit nécessairement le caractère dissymétrique du milieu cristallin, et si ce caractère dissymétrique provoque souvent l'apparition de faces hémièdres, rien n'oblige ces faces dissymétriques à se former*. La raison en est toujours celle que nous avons donnée au paragraphe 116 : dans le quartz, l'élément fondamental de la structure cristalline est un groupe dissymétrique de 3 molécules $Si O^2$, indéfiniment répété aux sommets d'un réseau de symétrie holoèdre (§ 200), et la symétrie des faces dépend plutôt de la symétrie du réseau que de celle de l'élément constitutif. La même conclusion est valable pour les *figures de corrosion* non

superposables à leur image que l'on peut souvent produire sur les faces des cristaux actifs.

Inversement, lorsque l'étude de la forme d'un cristal ou de ses figures de corrosion montre qu'il présente une dissymétrie énantiomorphe, ce cristal présente-t-il toujours le pouvoir rotatoire? Depuis l'exemple du chlorate de sodium étudié par Marbach, on a souvent trouvé le pouvoir rotatoire dans des cristaux dont on avait préalablement reconnu la structure dissymétrique par les méthodes cristallographiques, et Longchambon [**671**], dans son étude des cristaux biaxes, en a encore notablement augmenté la liste : il a mis en évidence entre autres le pouvoir rotatoire des cristaux de *formiate de strontium*; pour ce corps, le pouvoir rotatoire n'est que de 1° par millimètre, et cette valeur très faible explique pourquoi Pasteur n'avait pas pu constater son existence, bien qu'il l'eût recherché après avoir remarqué l'hémiédrie énantiomorphe de la forme cristalline [**706**]. On peut conclure que la *grande majorité des cristaux énantiomorphes présente le pouvoir rotatoire.*

Parmi ceux qu'a étudiés Longchambon, seuls les *nitrates* de plomb, de baryum et de strontium, dont la symétrie cristalline est la même que celle du chlorate de sodium, ne présentent pas le pouvoir rotatoire. Ce résultat peut être rapproché de ceux que fournit l'étude rœntgenographique : dans le *quartz*, dans le *chlorate de sodium*, la figure formée par les centres des atomes est dissymétrique (cf. § 200); dans les *nitrates* cités plus haut, au contraire, cette figure est symétrique, et la *dissymétrie du milieu que traduit la dissymétrie cristallographique ne peut provenir que de l'anisotropie des atomes : une telle dissymétrie ne produirait pas le pouvoir rotatoire, pour lequel la dissymétrie de distribution des centres des atomes serait indispensable* [**707**].

197. Sphérolites à fibres tordues. — L'influence de la dissymétrie sur la forme cristalline est mise de façon particulièrement frappante en évidence dans les curieuses expériences de Wallerant [**708**] et de Gaubert [**709**] sur les *sphérolites.* Un sphérolite est constitué par des fibres rayonnant dans toutes les directions à partir d'un centre; dans la pratique, on étudie généralement sous ce nom un agrégat cristallin plan, obtenu en faisant cristalliser la matière entre une lame porte-objet et une lame couvre-objet, et formé de fibres rayonnant, à partir d'un centre, dans toutes les directions de ce plan. En un point d'une fibre, l'un des axes de symétrie Oz de la surface d'onde est généralement dirigé suivant la longueur de la fibre, les deux autres, Ox, Oy, se trouvent dans sa section droite : la fibre n'est pas tordue lorsque ces deux derniers axes conservent une orientation constante en tous ses points. On peut examiner la fibre en lumière convergente au microscope polarisant, en délimitant le faisceau de façon à n'en utiliser qu'une

plage extrêmement réduite : pour une fibre non tordue, la figure d'interférences obtenue reste la même lorsque, par un déplacement de la platine du microscope, on examine successivement ses différentes sections.

Mais il arrive que les axes de symétrie O*x*, O*y* tournent dans le plan de section droite lorsqu'on se déplace le long de la fibre (fig. 227) : l'extré-

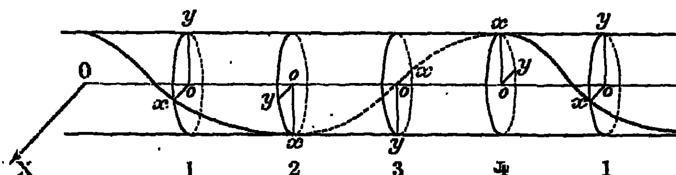


Fig. 227.

mité d'un vecteur de longueur constante porté suivant O*x* décrit alors une hélice, *la fibre est tordue*. Ce phénomène a été observé par Wallerant dans un grand nombre de cas; nous donnerons comme exemple les résultats obtenus dans la cristallisation de la *malonamide* fondue avec une certaine quantité d'*acide santonique* : sous sa forme stable, la fibre est uniaxe, l'axe optique, normal à l'axe de la fibre, s'enroulant régulièrement autour d'elle. Soient O*x* la direction de l'axe optique, et O X la direction d'observation en lumière convergente. Lorsque la partie utilisée correspond à l'une des sections 1 ou 3, on voit les anneaux et la croix noire d'une lame uniaxe perpendiculaire à l'axe; lorsqu'on déplace la fibre dans la direction O*z*, l'axe optique O *x* s'incline par rapport à l'axe du microscope, et l'on voit le centre de la croix noire se déplacer dans le champ perpendiculairement à la longueur de la fibre, puis sortir du champ; pour les positions 2 et 4, on observe, en lumière monochromatique, les hyperboles d'une lame uniaxe parallèle à l'axe. Signalons en passant que, d'après Gaubert, un rayon de lumière naturelle, traversant suivant son axe une fibre tordue, donne un rayon transmis polarisé circulairement (cf. § 205).

Il est naturel d'attribuer la dissymétrie de l'enroulement hélicoïdal de l'axe optique à la dissymétrie apportée par la présence de l'acide santonique actif : Wallerant a, en effet, montré que la torsion des fibres ne peut être provoquée que par l'addition d'une substance étrangère douée de pouvoir rotatoire. L'importance du rôle de la substance active est particulièrement évident lorsqu'on emploie, au lieu d'acide santonique, de l'acide tartrique. *L'acide tartrique droit donne un enroulement de l'axe optique Ox de la malonamide dessinant une vis à gauche, l'acide gauche donne un enroulement constituant une vis à droite.* Il semble difficile de trouver une expérience représentant plus directement l'image que Pasteur donnait de la dissymétrie des milieux actifs non superposables à leur image, en la comparant à celle d'une hélice, et de n'être pas tenté

d'en conclure que les molécules d'acide tartrique s'associent dans le cristal pour y former un complexe de structure hélicoïdale, dont le sens est réglé par celui de l'activité optique. Il semble d'ailleurs que le phénomène est lié à la dissymétrie cristalline plutôt qu'à la dissymétrie moléculaire, car Wallerant a obtenu des sphérolites de nitrate de sodium à fibres tordues en le faisant syncristalliser avec du *bromate de sodium*, substance dont les solutions sont inactives et les cristaux actifs.

198. Pouvoir rotatoire cristallin et pouvoir rotatoire moléculaire. — Comme nous l'avons déjà fait remarquer au paragraphe 184, les cristaux actifs peuvent être divisés en deux catégories, suivant que la substance qui les constitue possède ou ne possède pas le pouvoir rotatoire moléculaire.

Comme types des cristaux ne possédant pas le pouvoir rotatoire moléculaire, on peut citer le *quartz* et le *chlorate de sodium* : dès que l'on sut liquéfier le quartz, Biot et Brewster vérifièrent que la silice fondue était inactive, et Marbach reconnut dès le début que les solutions de chlorate de sodium étaient inactives. Il ne reste donc plus aucune dissymétrie dans la substance lorsque les molécules sont rendues indépendantes les unes des autres par la fusion ou la dissolution, et *la dissymétrie qui existe dans le milieu cristallin ne peut résulter que de l'arrangement des molécules dans ce milieu*. Une solution de chlorate de sodium préparée avec des cristaux droits laisse indifféremment déposer des cristaux droits ou gauches, si la solution est sursaturée; si l'on amorce avec un cristal gauche, on obtient uniquement des cristaux gauches, et l'on peut amener ainsi tout le chlorate droit dont on est parti à l'état de chlorate gauche. On voit qu'*il y a là une différence essentielle avec les substances à molécules dissymétriques* : une solution sursaturée, inactive, d'un racémique, peut bien fournir indifféremment des cristaux droits ou gauches (§ 118), mais chaque molécule constituante a conservé au sein de la dissolution sa dissymétrie propre, et l'on n'obtiendra jamais sous forme de cristaux droits que la moitié de la quantité totale du racémique.

Lorsque, au contraire, les molécules sont dissymétriques, le milieu cristallin que constitue leur assemblage est nécessairement dissymétrique, d'une dissymétrie dont le sens ne peut être inversé que si l'on remplace la molécule par son inverse optique : c'est ce qu'exprime la loi de Pasteur; c'est ce qu'exprime aussi la loi que le cristal présente toujours l'activité optique (§ 184), loi vis-à-vis de laquelle Longchambon n'a rencontré aucune exception. Ces deux lois ne préjugent rien sur la symétrie de l'assemblage cristallin : les centres de gravité des molécules peuvent y être disposés suivant un système de points symétriques et alors le pouvoir rotatoire cristallin serait identique au pouvoir rotatoire moléculaire, ou bien les centres de gravité des molécules peuvent eux-mêmes être arrangés suivant un sys-

tème de points dissymétriques, et alors il doit exister un *pouvoir rotatoire de structure*, s'ajoutant au pouvoir rotatoire moléculaire pour donner le pouvoir rotatoire cristallin.

Nous avons vu (§ 184) que le pouvoir rotatoire cristallin peut être fort différent du pouvoir rotatoire moléculaire : mais il est impossible d'en tirer aucune conclusion, car une molécule active est certainement anisotrope, et son pouvoir rotatoire n'est pas le même dans toutes les directions (§ 194). Dans un liquide ou une solution, les molécules actives présentent toutes les orientations possibles, et nous n'observons qu'une valeur moyenne du pouvoir rotatoire; dans un cristal au contraire, toutes les molécules peuvent être parallèles entre elles, et l'observation suivant les axes optiques donne les valeurs du pouvoir rotatoire des molécules suivant une ou deux directions, valeurs qui n'ont pas de relation simple avec la valeur moyenne observée en solution. Un fait important est pourtant l'identité des dispersions rotatoires (§ 185) signalée par Longchambon **[671, 675]** pour le pouvoir rotatoire cristallin et le pouvoir rotatoire moléculaire : il peut faire penser à la non-existence d'un pouvoir rotatoire de structure. En réalité, comme l'a montré Longchambon, il ne permet pas de conclure à autre chose qu'à l'identité des dispersions de ce dernier et du pouvoir moléculaire, identité qui, somme toute, est assez naturelle, puisque la valeur de la dispersion rotatoire ne dépend guère que de la position des bandes d'absorption (§ 143), et que ce sont les mêmes bandes d'absorption qui interviennent dans les deux cas.

199. Hypothèse de la structure lamellaire des cristaux actifs. — Le fait que le pouvoir rotatoire du quartz est une conséquence de l'arrangement dissymétrique des molécules dans le cristal avait déjà été indiqué par Fresnel, qui donnait comme exemple « un arrangement hélicoïdal des molé« cules du milieu, qui offrirait des propriétés inverses, suivant que ces hélices « seraient dextrorsum ou sinistrorsum (1) ». La conception de Fresnel fut plus tard modifiée par Mallard. Reusch **[710]** avait montré expérimentalement qu'on pouvait reproduire des phénomènes identiques à ceux que présente le quartz au voisinage de l'axe en superposant des lames minces de mica, chacune d'elles étant tournée d'un angle de 60° ou de 45° par rapport à la précédente; Sohncke **[711]** et Mallard **[712]** établirent la théorie de tels empilements, et y assimilèrent le quartz, puis Mallard étendit l'assimilation à tous les milieux actifs. En somme, pour Mallard, un cristal actif est toujours constitué par un empilement de lamelles cristallines à symétrie binaire, superposées de façon à donner une distribution hélicoïdale des axes binaires; de même, dans la molécule d'un liquide actif, les atomes

(1) Œuvres, t. II, p. 505.

sont disposés suivant un arrangement hélicoïdal, et constituent en quelque sorte un paquet de lamelles biréfringentes.

La théorie de Mallard a trouvé des défenseurs convaincus et, en particulier, Wyrouboff [**713**] s'est efforcé, en variant au besoin les conditions de cristallisation, de mettre en évidence dans les cristaux cubiques ou uniaxes actifs des plages correspondant aux lamelles élémentaires de Mallard : il semble bien qu'il y ait réussi pour certains cristaux qui présentent des *anomalies optiques*, et, d'après Jaeger [**714, 14,** p. 225-229], l'étude rœntgenographique des cristaux doués d'anomalies paraît confirmer, dans un grand nombre de cas, l'exactitude des idées de Mallard. Il n'en est pas moins certain qu'elles ne sauraient être généralisées à tous les cristaux actifs : les faits expérimentaux que nous connaissons aujourd'hui sont en contradiction absolue, aussi bien avec l'affirmation de Wyrouboff que le pouvoir rotatoire dans les cristaux ne dépend absolument pas de la composition chimique ni de la forme propre de la molécule, qu'avec la conclusion à laquelle étaient arrivés Mallard et Sohncke de l'impossibilité de l'existence du pouvoir rotatoire dans les cristaux biaxes.

200. Structure des cristaux actifs et théories moléculaires du pouvoir rotatoire. — Les recherches modernes faites à l'aide des rayons X sur la structure des cristaux actifs à molécules inactives, tels que le quartz [**715**], le cinabre [**716**], le chlorate de sodium [**717**] et d'autres encore [**717 bis**], établissent de façon définitive que *les atomes de la matière qui constituent ces cristaux y sont disposés suivant un arrangement dissymétrique parfaitement régulier.*

La figure 228 représente la structure du quartz suivant le modèle

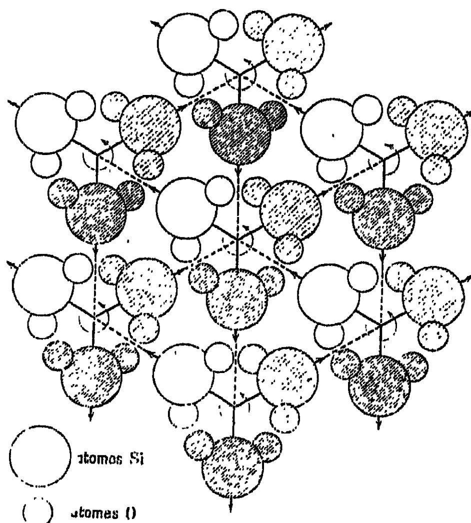


Fig. 228.

proposé par Bragg : on la considèrera comme une projection cotée sur un plan perpendiculaire à l'axe optique; les cercles non hachurés sont les projections sur ce plan de séries d'atomes Si et O constituant des molécules dont les centres de gravité se trouvent aux niveaux 0, c, $2c$, $3c$..., (avec c = = $5{,}40.10^{-8}$ cm); les cercles à hachures larges correspondent à des molécules dont les centres de gravité ont les cotes $c/3$, $c/3 + c$,. ., tandis que, pour les cercles à hachures serrées, les cotes sont $2c/3$, $2c/3 + c$,... On voit que les molécules qui entourent un des « axes ternaires hélicoïdaux » perpendiculaires au plan du tableau forment l'enroulement hélicoïdal que supposait Fresnel, puisque l'on passe de l'une à l'autre par une rotation de 120° autour de l'axe, accompagnée d'une translation suivant l'axe égale à $c/3$. D'autre part, toutes les molécules d'un même plan horizontal forment un réseau hexagonal, de côté $a = 4{,}91.10^{-8}$ cm : on peut assimiler cette couche monomoléculaire à une des lamelles de Mallard, et considérer le cristal comme un empilement hélicoïdal de telles lamelles; on peut donc dire que la structure de Bragg confirme la théorie de Mallard, à condition que l'épaisseur des lamelles soit de l'ordre des dimensions de la molécule : c'est d'ailleurs ce qu'admettait Mallard pour le quartz.

Nous donnons également le modèle de la maille cristalline du réseau cubique du *chlorate de sodium* (fig. 229) : cette maille, d'arête a =

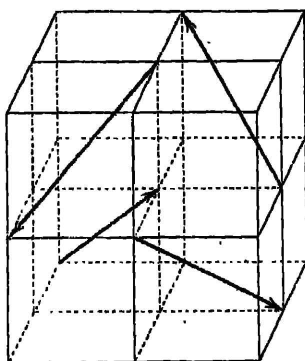


Fig. 229.

= $6{,}56.10^{-8}$ cm, contient 4 molécules, formant une figure non superposable à son image; les flèches indiquent les positions des axes ternaires des quatre petits cubes d'arête $a/2$ contenant les atomes, disposés par rapport à ces flèches comme l'indique la figure 230.

Les théories moléculaires, dont nous avons dit un mot à propos du pouvoir rotatoire moléculaire (§ 131), ont été étendues au calcul du pouvoir rotatoire cristallin par Born **[718]** et de Mallemann **[719]**. Il semble que le problème soit ici plus près de sa solution : nous connaissons, en effet, au

moins dans certains cas, la configuration géométrique et les dimensions de l'édifice cristallin, tandis que nous en sommes encore réduits aux hypothèses sur la configuration de l'assemblage d'atomes qui constitue la molécule dans un fluide isotrope. Il reste toutefois à préciser le calcul des réactions mutuelles des atomes. Born fait ce calcul par les règles de la thermodynamique des réseaux cristallins : les calculs numériques, poussés jusqu'au bout par Hermann [720] pour le *chlorate* et le *bromate de sodium*, donnent des valeurs du pouvoir rotatoire correctes pour

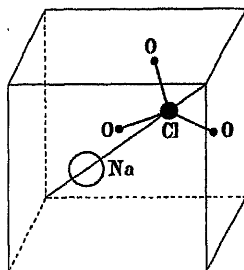


Fig. 230.

le second cristal, et environ deux fois trop faibles pour le premier. De Mallemann évite le calcul des réactions mutuelles en exprimant le pouvoir rotatoire à partir de la biréfringence, malheureusement inconnue, des molécules constituantes; en adoptant, pour la biréfringence de la molécule SiO^2, une valeur raisonnable, il retrouve bien la valeur du pouvoir rotatoire du quartz. L'accord, somme toute satisfaisant, des calculs théoriques de Hermann et de de Mallemann avec les résultats expérimentaux montre que l'*application des rayons X à l'étude de la structure cristalline et le développement des théories électroniques de la propagation de la lumière nous ont conduits bien près de l'explication complète des phénomènes de polarisation rotatoire dans les cristaux.*

IV. *POUVOIR ROTATOIRE A L'ÉTAT MÉSOMORPHE*

201. Conditions d'existence du pouvoir rotatoire. — On sait que certains corps organiques peuvent prendre des états intermédiaires entre l'état cristallin et l'état liquide isotrope : ces états, découverts par Lehmann en 1889, constituent ce qu'on appelait autrefois des cristaux liquides ou des liquides anisotropes, ce qu'on désigne aujourd'hui du nom d'*états mésomorphes de la matière*; on en trouvera une étude complète dans un important mémoire publié en 1922 par Friedel [27]. Dès ses premières recherches, Lehmann signala dans certains cristaux liquides l'existence d'un pouvoir

rotatoire très élevé; les corps qui le présentent sont des sels de cholestérine, et nous désignons aujourd'hui le type d'état mésomorphe correspondant sous le nom de *type* **cholestérique.**

Il existe deux autres états mésomorphes, dits état smectique et état nématique, qui ne présentent pas le pouvoir rotatoire. Lehmann a montré depuis longtemps [**721**] que l'addition à un corps nématique tel que le *para-azoxyanisol* d'un corps cholestérique (*benzoate de cholestérine*) ou d'un corps à pouvoir rotatoire moléculaire (*sucre*) lui fait prendre la forme cholestérique; d'après Friedel [**780**], *l'état cholestérique n'est qu'une manière d'être particulière de l'état nématique, c'est la forme que prend le corps nématique lorsqu'il possède la dissymétrie énantiomorphe* (§ 195) *par suite de la configuration de sa molécule ou de l'addition de substances dissymétriques étrangères.*

Un corps à l'état cholestérique peut se présenter sous deux structures différentes : ce n'est que sous l'une de ces structures qu'il apparaît, à l'observation au microscope polarisant, sous forme de larges plages montrant, en lumière parallèle, des couleurs qui ne changent pas par rotation de la préparation, et qui sont dues par conséquent au pouvoir rotatoire. Le seul fait que ces couleurs sont observables sous les épaisseurs très faibles, de l'ordre du centième de millimètre, que l'on doit nécessairement employer pour avoir des couches homogènes, suffit à montrer que le pouvoir rotatoire possède une valeur extrêmement élevée : les mesures, sur lesquelles nous reviendrons plus loin, ont souvent donné *des valeurs de l'ordre de* 10 000° *par millimètre*, c'est-à-dire qu'il suffit d'une épaisseur de moins de 1/100 de millimètre pour donner une rotation de 90°.

La structure qui présente le pouvoir rotatoire semble être caractérisée par l'existence des **plans de Grandjean** [**722**], observés pour la première fois sur le *cyanobenzalaminocinnamate d'amyle*. En fondant ce corps à l'état mésomorphe dans une fente de clivage de mica fraîchement produite, on observe une série de lignes fines et nettes qui suivent les lignes d'égale épaisseur de la fente telles qu'on a pu les déterminer par les franges de Newton : il ne semble guère possible de les interpréter autrement que comme figurant les intersections, par l'une des faces du prisme très aigu que constitue la fente, de plans équidistants, parallèles à l'autre face, qui existent, à un titre encore indéterminé, dans la structure du corps cholestérique. Pour le cyanobenzalaminocinnamate, l'équidistance des plans, qui est de l'ordre de 2000 Å, augmente avec la température.

202. Couleurs diffusées par les corps cholestériques. — Les plages à plans de Grandjean, éclairées en lumière blanche, diffusent de vives couleurs, dont l'éclat rappelle celui des photographies de Lippmann, et dont la teinte varie avec l'incidence; la lumière diffusée n'est pas monochromatique, mais elle présente un maximum d'intensité très accentué pour une lon-

gueur d'onde λ_0, qui est maximum lorsque le rayon éclairant et le rayon observé sont tous deux normaux à la préparation. Il semble naturel d'interpréter cette réflexion sélective par l'existence des plans de Grandjean, les vibrations diffusées par des plans d'équidistance d, dans un milieu d'indice n, étant toutes en accord de phase et donnant par suite une réflexion intense pour une longueur d'onde $\lambda = 2nd$: pour le *cyanobenzalaminocinnamate d'amyle*, d est de l'ordre de 2000 A, n de l'ordre de 1,6 et le produit $2\ nd$ est voisin de 6 400 Å, alors que la longueur d'onde λ_0 observée est d'environ 6200 Å. D'autre part, comme l'équidistance des plans de Grandjean, la couleur de la lumière réfléchie varie avec la température : le sens et l'importance de la variation dépendent de la nature du corps étudié; mais il y a toujours accord entre les variations de l'équidistance et celles de la longueur d'onde λ_0. Pour le cyanobenzalaminocinnamate, la teinte varie peu et reste dans la région rouge et jaune du spectre, la longueur d'onde de réflexion maximum augmentant avec la température. Pour d'autres corps, au contraire, la couleur réfléchie traverse tout le spectre, du rouge au violet ou du violet au rouge, lorsqu'on élève la température; la longueur d'onde λ_0 de réflexion sélective peut même sortir du spectre visible, et passer dans l'infra-rouge ou l'ultra-violet.

En étudiant la lumière réfléchie à l'aide d'un analyseur circulaire (1), Giesel a constaté qu'*elle est polarisée circulairement* [**723**]. Friedel utilise cette propriété pour classer les corps cholestériques en deux types, dont les structures doivent être les images l'une de l'autre dans un miroir, le type *dextre*, qui réfléchit de la lumière colorée circulaire droite, et le type *senestre*, qui réfléchit de la lumière colorée circulaire gauche.

Ainsi, *des deux vibrations circulaires en lesquelles on peut décomposer la lumière incidente naturelle ou rectiligne, une seule subit la réflexion sur les plans de Grandjean.* La lumière transmise présente une teinte complémentaire de celle de la lumière diffusée, mais sa coloration est beaucoup moins vive; elle est lavée de blanc, parce que, même pour la longueur d'onde λ_0, l'une des vibrations circulaires est transmise intégralement : on constate, en effet, que la lumière transmise au voisinage de cette longueur d'onde est polarisée circulairement (cf. § 204). Le rôle essentiel des plans de Grandjean est bien mis en évidence par le fait que ces plans deviennent invisibles si l'on observe la préparation qui montre leurs bords avec un analyseur circulaire laissant passer celle des deux vibrations circulaires que la transmission n'affaiblit pas, tandis que leur visibilité est au contraire fortement accentuée par l'emploi de l'analyseur circulaire inverse.

(1) Un analyseur circulaire est constitué par une lame quart d'onde suivie d'un nicol orienté à 45° de ses lignes neutres. La lame quart d'onde transforme la vibration circulaire en une vibration rectiligne (§ 91), dirigée suivant l'une ou l'autre des bissectrices de ses lignes neutres suivant que la vibration est droite ou gauche, et le nicol éteint complètement l'une de ces vibrations, tandis qu'il laisse intégralement passer l'autre.

Mais il est un fait, observé par Friedel et Royer [**724**], qui est tout à fait surprenant : si l'on éclaire en lumière naturelle, et si l on observe avec un analyseur circulaire, le même analyseur circulaire supprime toute coloration aussi bien par transmission que par réflexion. Pour les corps dextres, par exemple, c'est l'analyseur qui éteint les vibrations droites qui jouit de cette propriété : des deux vibrations circulaires inverses en lesquelles on peut décomposer la lumière incidente, c'est la vibration droite D qui subit, par transmission, l'affaiblissement sélectif, c'est donc cette vibration qui donne naissance à la vibration droite réfléchie D′ (fig. 231). Les vibra-

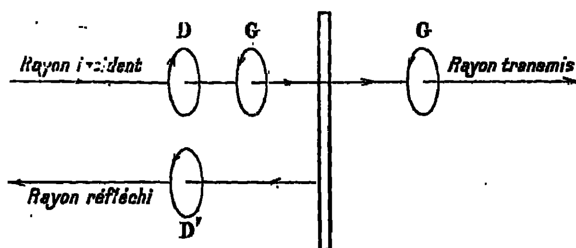


Fig. 231.

tions D et D′ sont vues avec le même sens de rotation par deux observateurs opposés, elles sont de sens opposés dans leur plan. *Il y a là un mode de réflexion tout à fait exceptionnel*, analogue à la réflexion sur la face postérieure d'une lame quart d'onde; le mécanisme qui le produit nous est complètement inconnu.

203. Mesure du pouvoir rotatoire. — La difficulté de la détermination du pouvoir rotatoire ρ par millimètre tient surtout à la petitesse de l'épaisseur de matière que l'on peut employer : on évite la mesure directe de cette épaisseur par l'emploi d'un procédé, déjà indiqué par Lehmann [**721**], qui consiste à placer le corps cholestérique entre un support plan P et une lentille convexe L (fig. 232). L'épaisseur e et la rotation ρe croissent régulière-

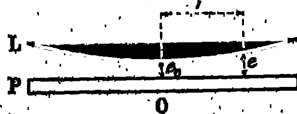


Fig. 232.

rement à partir du centre O de la préparation et, si l'on observe, en lumière monochromatique, entre des nicols faisant entre eux l'angle $\pi/2 + \alpha$, on aperçoit des anneaux noirs correspondant aux rotations $\alpha + k\pi$, k étant un nombre entier quelconque. Un calcul classique montre que, pour une lentille de rayon de courbure R, l'épaisseur, à une distance r du centre, est

$e + r^2/2R$. Soient alors r_h et r_{h+1} les rayons de deux anneaux noirs consécutifs : ils correspondent aux valeurs k et $k \pm 1$ de l'entier k et l'on a :

$$\rho\left(e + \frac{r_h^2}{2R}\right) = \alpha + k\pi \qquad \rho\left(e + \frac{r_{h+1}^2}{2R}\right) = \alpha + (k \pm 1)\pi,$$

d'où

$$\rho = \pm \frac{2R}{r_{h+1}^2 - r_h^2}\pi.$$

On détermine le rayon de courbure R avant l'introduction du corps cholestérique par l'observation des anneaux de Newton; la mesure, à l'oculaire micrométrique, de r_h et r_{h+1} permet de calculer la valeur absolue de ρ. On détermine le signe en observant la déformation des anneaux lorsqu'on tourne l'analyseur : si on le tourne dans le sens de la rotation ρ, les extinctions doivent correspondre à des épaisseurs de plus en plus grandes : *le sens de la rotation ρ est celui dans lequel il faut tourner l'analyseur pour obtenir l'élargissement des anneaux.*

204. Dispersion rotatoire. — Pour déterminer la dispersion rotatoire, on peut éclairer la préparation avec une lumière monochromatique de longueur d'onde variable fournie par un monochromateur, ou bien, suivant une méthode indiquée par Stumpf [**726**], projeter sur la fente d'un spectroscope l'image d'un diamètre de la préparation : chaque anneau donne, pour chaque longueur d'onde, deux points noirs, et l'ensemble de ces points fournit dans le spectre des courbes noires (fig. 233), dont l'écartement va en diminuant à mesure que le pouvoir rotatoire augmente (fig. 234 *a*).

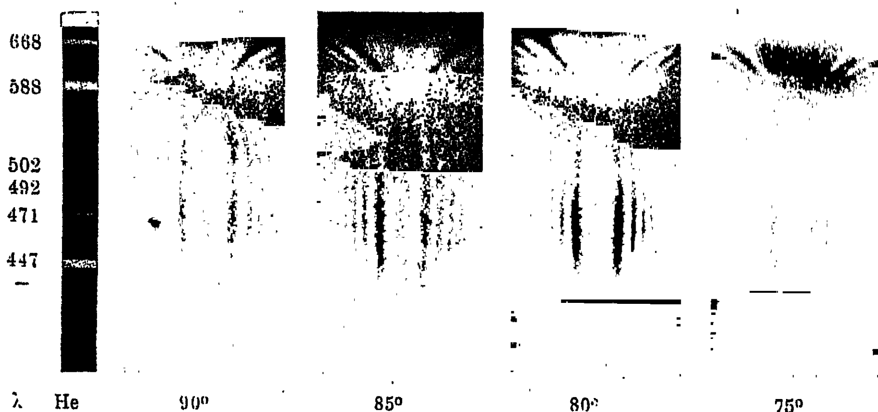


Fig. 233.

On constate ainsi que *le pouvoir rotatoire est de sens contraires de part et d'autre d'une certaine longueur d'onde, qui paraît coïncider avec la longueur d'onde λ_0 de la lumière réfléchie avec l'intensité maximum* [**727**]; la longueur

d'onde d'inversion varie avec la température, comme la longueur d'onde de la lumière réfléchie. Pour certains corps et certaines températures, elle

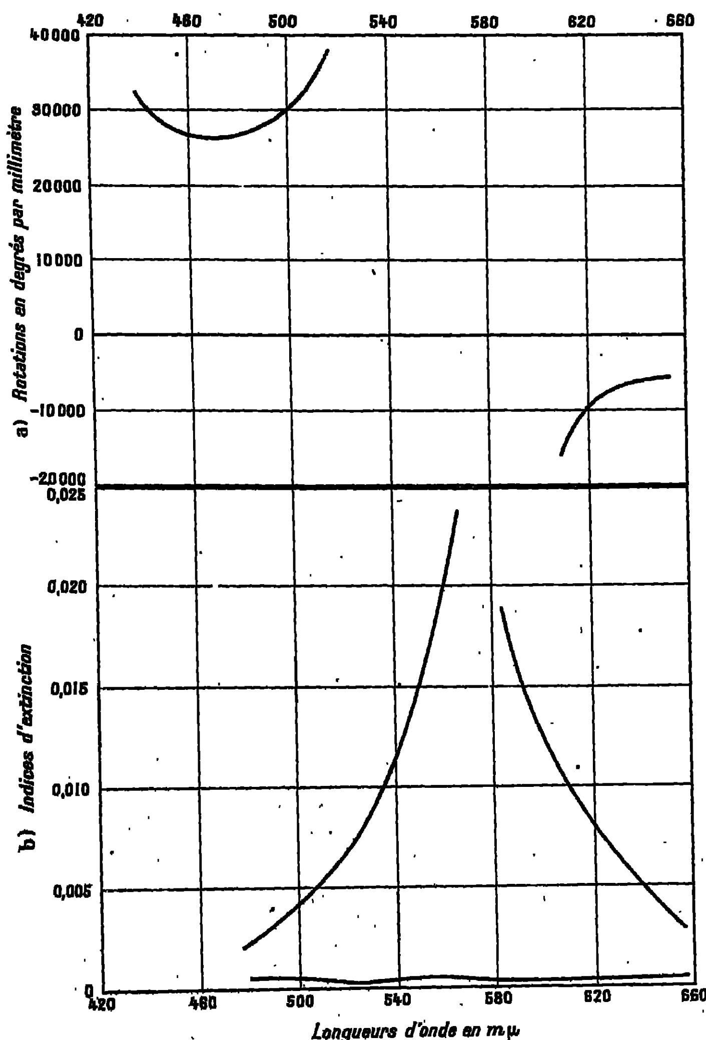


Fig. 234.

peut être rejetée dans l'infra-rouge ou l'ultra-violet : les rotations sont alors de même sens dans tout le spectre. Pour un corps dextre, tel que le cyano-benzalaminocinnamate d'amyle, la rotation est droite du côté violet de la longueur d'onde d'inversion, gauche du côté rouge (fig. 234 *a*); les sens sont inverses pour un corps senestre comme le benzoate de cholestérine. Nous avons vu au paragraphe précédent qu'au voisinage de la longueur d'onde λ_0 un corps dextre se comporte par transmission comme un corps

dichroïque absorbant la vibration circulaire droite plus que la vibration gauche; la vibration transmise à partir d'une vibration incidente rectiligne est gauche, et *les sens des rotations vérifient la règle de Natanson* indiquée à propos de l'effet Cotton des corps isotropes (§ 140).

La *valeur absolue du pouvoir rotatoire croît considérablement lorsqu'on s'approche de la longueur d'onde* λ_0; lorsqu'au contraire on observe suffisamment loin de cette longueur d'onde, elle croît lorsque la longueur d'onde décroît; il existe par suite un minimum du côté violet de la longueur d'onde d'inversion. C'est ce que l'on reconnaît immédiatement sur la figure 233, relative au cyanobenzalaminocinnamate à diverses températures; c'est ce que montre également la courbe de la figure 234 *a*, qui donne, d'après Stumpf, les variations du pouvoir rotatoire pour ce corps à 75° C : on remarquera les valeurs extrêmement élevées, jusqu'à 37 700° par millimètre, qui ont été observées. Les courbes de la figure 234 *b* représentent, également d'après Stumpf, les valeurs à 75° C des indices d'extinction pour les vibrations circulaires droite et gauche, définies par les formules du paragraphe 139; on remarquera l'importance du dichroïsme : une couche de 9μ,4 d'épaisseur, qui n'affaiblit pas de façon appréciable la vibration gauche, réduit à 1/135 de sa valeur l'intensité de la vibration droite.

Les courbes de Stumpf présentent de nombreuses analogies avec celles que nous avons rencontrées aux paragraphes 138 et 140 : la principale différence est qu'on n'atteint pas, en s'approchant de la longueur d'onde λ_0, les maxima du pouvoir rotatoire observés dans l'effet Cotton des corps isotropes absorbants, et qu'on n'observe pas par suite la partie de courbe où le pouvoir rotatoire change de signe en passant par une valeur nulle. D'après Friedel et d'après Royer [**728**], la rotation passe effectivement de façon discontinue d'une valeur élevée droite à une valeur élevée gauche; les anomalies de rotation des corps cholestériques ne sont pas comparables à celles des corps isotropes, parce que le dichroïsme auquel elles sont liées n'est pas dû à un phénomène d'absorption, mais à une réflexion, de mécanisme encore inconnu, sur les plans de Grandjean.

205. Pouvoir rotatoire cholestérique et structure à plans. — Nous avons déjà dit (§ 201) que la forme cholestérique est toujours liée à une dissymétrie moléculaire, qui peut appartenir à la molécule du corps mésomorphe ou à celle d'une substance étrangère qu'on lui a ajoutée. Il semble pourtant certain que le pouvoir rotatoire des corps observés à l'état cholestérique n'a pas de rapport direct avec la dissymétrie de la molécule; l'existence dans le milieu mésomorphe de la dissymétrie moléculaire a pour effet d'y provoquer l'établissement d'une structure spéciale, et *c'est à la dissymétrie de cette structure qu'est entièrement dû le pouvoir rotatoire observé.*

En effet, comme l'a remarqué Schenck [**729**], les corps actifs à l'état

mésomorphe, une fois amenés à l'état liquide ou dissous, présentent un pouvoir rotatoire spécifique d'un ordre de grandeur tout à fait normal, de quelques dizaines de degrés par décimètre, et les rotations qu'ils produisent alors sous la faible épaisseur d'une préparation microscopique sont trop faibles pour qu'on puisse les mettre en évidence : nous ajouterons que, sous la seconde structure (structure à coniques) que peuvent présenter les corps cholestériques (§ 201), le pouvoir rotatoire est également imperceptible.

La différence entre le pouvoir rotatoire cholestérique et le pouvoir rotatoire moléculaire est encore affirmée par l'étude des mélanges à forme cholestérique qu'on obtient en ajoutant à un corps proprement nématique, tel que le *para-azoxyanisol*, un corps cholestérique, comme l'*acétate de cholestérine*, ou un corps actif non mésomorphe, tel que la *colophane :* Friedel a montré [**780**] que le pouvoir rotatoire apparaît pour des teneurs faibles (par exemple 1/40) en corps actif, et que, au moins pour les longueurs d'onde très inférieures à la longueur d'onde d'inversion, *la rotation diminue à mesure que la teneur en corps actif augmente.* Chaque élément du corps nématique présente les propriétés optiques d'un cristal uniaxe; Friedel admet que l'introduction, dans cette substance, de la dissymétrie énantiomorphe par l'addition d'un corps étranger dissymétrique provoque une torsion de la structure, analogue à celle qu'on observe dans les sphérolites de Wallerant (§ 197); l'axe optique en chaque point est parallèle au plan de la préparation, et s'enroule autour d'une normale à ce plan. La torsion est extrêmement forte, de l'ordre peut-être de 1000 tours et plus par millimètre, et croît avec la teneur en corps actif : la théorie montre [**27**] qu'on doit alors observer un pouvoir rotatoire en sens inverse de la torsion et qu'il doit diminuer à mesure que la torsion augmente.

La simple considération de la torsion ne permet d'ailleurs pas de rendre compte de l'inversion du pouvoir rotatoire ni de la réflexion sélective d'une des deux vibrations circulaires inverses; il nous est également impossible de préciser la nature des plans de Grandjean, qui sont probablement des discontinuités de la structure. Tout ce que nous pouvons dire, c'est qu'*il y a certainement une liaison étroite entre l'existence des plans de Grandjean et celle du pouvoir rotatoire cholestérique :* nous renverrons au mémoire de Friedel [**27**] pour la description des observations qui montrent la modification et la disparition simultanées des deux phénomènes lorsqu'on passe de l'état cholestérique à l'état nématique, soit en diminuant jusqu'à des valeurs très faibles la proportion du corps dissymétrique ajouté à un corps nématique à l'état pur, soit en étudiant des mélanges en proportions convenables de cyanobenzalaminocinnamate d'amyle dextre et de benzoate de cholestérine senestre, que l'élévation de la température amène du type dextre au type senestre en passant par un état intermédiaire nématique.

CHAPITRE XII

POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE

I. *LOIS GÉNÉRALES*

206. Le phénomène de polarisation rotatoire magnétique. — Faraday à découvert en 1846 [**731**] qu'*un corps transparent isotrope*, **liquide ou solide** *acquiert un pouvoir rotatoire lorsqu'on le place dans un champ magnétique suffisamment intense*, produit par un aimant, un courant, ou un électro-aimant. La grandeur de la rotation obtenue dépend de la nature du corps : elle est particulièrement grande pour les corps possédant un indice de réfraction élevé, tels que le *flint dense* ou le *sulfure de carbone*. La rotation dépend de l'orientation du faisceau lumineux par rapport à la direction du champ magnétique : elle est nulle lorsque le rayon lumineux est perpendiculaire au champ, elle est maximum lorsque la lumière se propage suivant la direction même du champ. C'est donc cette dernière condition qu'on doit toujours chercher à réaliser dans les expériences destinées à la mesure de la rotation magnétique.

La rotation apparaît et disparaît en même temps que le champ magnétique. Lorsqu'on produit ce champ à l'aide d'un électro-aimant puissant on a souvent l'impression que la rotation s'établit graduellement : entre nicols croisés, on voit l'éclairement croître peu à peu, à partir du moment où l'on ferme le courant, pour n'atteindre sa valeur finale qu'au bout d'un temps appréciable. La raison en est simplement que les gros électro-aimants contenant une masse considérable de fer doux, ont une constante de temps relativement élevée : à cause des phénomènes de self-induction, le courant peut mettre 1 ou plusieurs secondes à atteindre sa valeur de régime, et la variation de la rotation avec le temps reproduit simplement la variation du champ magnétique.

Avec une bobine sans fer, l'apparition du phénomène est instantanée : en produisant le champ par la décharge d'une batterie de bouteilles de Leyde dans la bobine magnétisante, et en observant au miroir tournant la lumière de l'étincelle et la lumière rétablie par la rotation, Bichat et Blondlot ont montré que la simultanéité des variations de la rotation et du champ magnétique est réalisée au moins à 1/30 000 de seconde près [**732** à **734**]. Abraham et Lemoine [**735**] retardent l'instant de l'éclairage en forçant la lumière de l'étincelle à parcourir quelques mètres avant d'arriver

au liquide : ils ont ainsi pu montrer, dans le cas du sulfure de carbone, que la rotation avait complètement disparu 1/100 000 000 de seconde après la cessation du courant.

La simultanéité n'est pourtant pas absolue, ainsi qu'il résulte d'expériences récentes de Beams et Allison [**736**]. Ces auteurs compensent l'une par l'autre les rotations magnétiques produites par deux cuves contenant deux liquides différents, et placées dans deux solénoïdes distincts traversés par le courant de décharge d'un condensateur, l'éclairage étant fourni par l'étincelle de décharge. En déplaçant un pont entre deux fils parallèles, ils peuvent modifier l'instant où la décharge arrive à l'un des solénoïdes, et régler l'appareil de façon que son passage ne rétablisse pas de lumière entre nicols croisés lorsque les deux cuves contiennent du sulfure de carbone : le phénomène de rotation magnétique se produit alors dans chacune des cuves au moment même où l'onde lumineuse la traverse. En remplaçant le sulfure de carbone par un autre liquide dans une seule des deux cuves, ils constatent qu'il faut déplacer le pont de quelques décimètres pour rétablir l'extinction; il faut en général que la décharge arrive plus tôt pour que la rotation s'établisse dans le nouveau liquide au même instant que dans l'ancien, la durée d'établissement est plus grande dans ce nouveau liquide que dans le sulfure de carbone. La différence des durées d'établissement se déduit facilement de la mesure du déplacement du pont : le retard par rapport au sulfure de carbone est d'environ 10^{-9} seconde pour l'*eau* et le *tétrachlorure de carbone*, de 4.10^{-9} pour le *bromoforme* ; pour l'*acide chlorhydrique*, on observe une avance par rapport au sulfure de carbone, égale à $0,3.10^{-9}$ seconde. Il est d'ailleurs à noter que les valeurs obtenues sont d'autant plus grandes que l'on emploie des radiations lumineuses de longueurs d'onde plus courtes; les retards diminuent, en même temps que les rotations augmentent, lorsque les liquides sont traversés par un faisceau de rayons X [**736*bis***].

207. Sens et symétrie du phénomène. — Pour définir le sens de la rotation magnétique, nous supposerons le champ produit par un solénoïde à l'intérieur duquel est placé le corps étudié : on peut toujours, quel que soit le mode effectif de production du champ, imaginer un tel solénoïde. Pour toutes les substances étudiées dans ses premières recherches, Faraday constata que *le sens de la rotation de la vibration lumineuse est le sens du courant magnétisant :* autrement dit, la rotation a lieu de gauche à droite pour un observateur regardant dans la direction du champ magnétique (fig. 235). *La rotation de la vibration lumineuse change donc de sens lorsqu'on inverse le courant.*

On remarquera que la loi donnée ne fait intervenir en rien le sens dans lequel se propage la lumière : *la rotation de la vibration lumineuse a le même*

sens dans le plan d'onde pour les deux sens de propagation inverses, elle a donc des sens opposés pour l'observateur qui reçoit, dans les deux cas, le rayon lumineux. Si la lumière se propage dans le sens du champ, de B vers A

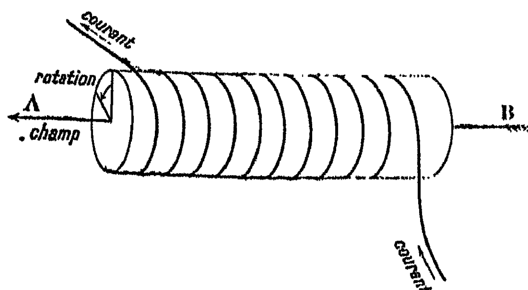


Fig. 235.

(fig. 235), la rotation est à gauche pour l'observateur placé en A et regardant vers B; si elle se propage en sens inverse, de A vers B, la rotation est à droite pour l'observateur placé en B et regardant vers A. On voit qu'il y

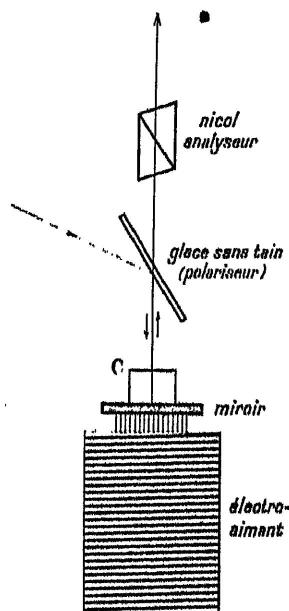


Fig. 236.

a là *une différence essentielle entre la polarisation rotatoire magnétique et la polarisation rotatoire naturelle :* cette dernière, en effet, a toujours le même sens pour l'observateur qui reçoit le rayon lumineux.

La différence tient à une différence entre les symétries qui caracté-

risent un corps isotrope naturellement actif et un corps isotrope soumis à un champ magnétique. Nous savons (§ 115) que le premier ne possède ni centre ni plan de symétrie; le second, au contraire, possède la symétrie du champ magnétique, qui comporte un plan de symétrie normal au vecteur champ (plan des spires du courant magnétisant) : il en résulte qu'aux deux sens de propagation symétriques par rapport à ce plan doivent correspondre des rotations également symétriques par rapport à lui, c'est-à-dire ayant même sens dans le plan d'onde.

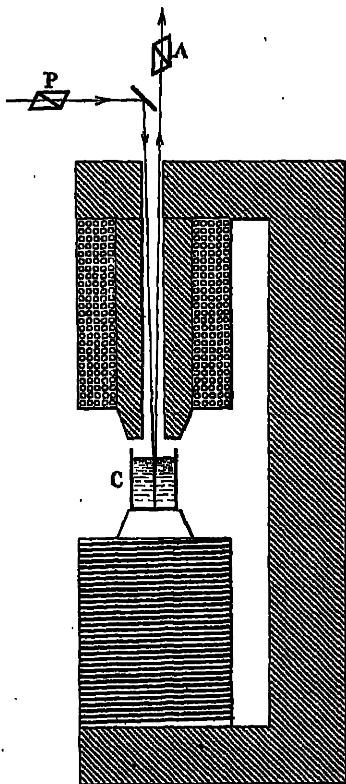


Fig. 237.

Forçons, par réflexion sur un miroir, le rayon lumineux à traverser deux fois, en sens inverses, le corps en expérience C, en employant par exemple le dispositif, analogue à celui de l'appareil de Nörremberg (§ 1), que représente schématiquement la figure 236 : la rotation est de même sens à l'aller et au retour, la rotation observée lorsqu'on excite l'électro-aimant est le double de celle que donnerait une seule traversée. Ce dispositif a, par exemple, été employé par Harms [777], sous la forme que représente la figure 237, dans des mesures sur les *gaz liquéfiés* : le fond de la

cuve C est constitué par un miroir d'argent et l'on peut ainsi opérer sur un liquide sans que la lumière ait à traverser aucune glace de fermeture.

Nous avons vu que, dans les mêmes conditions, la rotation naturelle est annulée par la double traversée (§ 190) : si le corps C (fig. 236) est un canon de quartz traversé suivant l'axe optique et si l'électro-aimant n'est pas excité, on a extinction complète, même en lumière blanche, pour la même position du nicol analyseur qu'avant l'introduction du corps actif;

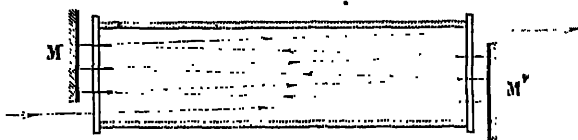


Fig. 238.

le passage du courant dans l'électro-aimant produit au contraire un rétablissement de la lumière. Dans les mesures de rotation faibles, on a quelquefois cherché [**761**], suivant une méthode déjà indiquée par Faraday [**737**], à augmenter l'angle à mesurer par des réflexions successives (fig. 238) : les pertes de lumière et les difficultés de réglage font qu'au total on perd presque toujours en précision à l'emploi d'un tel procédé.

208. Biréfringence circulaire magnétique. — La rotation de la vibration lumineuse dans un corps isotrope soumis à un champ magnétique uniforme est proportionnelle à l'épaisseur de matière traversée (§ 210); on peut évidemment l'interpréter comme Fresnel a interprété la rotation naturelle, en admettant que *les deux vibrations circulaires inverses se propagent avec des vitesses différentes dans la substance soumise au champ;* pour le flint ou le sulfure de carbone, la vitesse la plus grande et l'indice de réfraction le plus petit correspondent à la vibration dont le sens est celui du courant magnétisant. La rotation α produite par une longueur l est liée à la différence $n'' - n'$ des indices relatifs aux deux vibrations circulaires par la relation (§ 102) :

$$\alpha = \frac{\pi (n'' - n')l}{\lambda}.$$

Pour une rotation α de 14 par centimètre (sulfure de carbone dans un champ de 20 000 gauss § 210), on trouve une différence $n'' - n'$ de l'ordre de 4.10^{-6}. Cette différence a été mesurée à l'aide de procédés interférométriques par divers auteurs [**738** à **742**]; on a également déterminé les différences $n'' - n$ et $n - n'$ des indices de réfraction dans le champ magnétique avec l'indice n commun à toutes les vibrations en dehors du champ : il suffit de faire interférer entre eux deux faisceaux polarisés circulairement ayant traversé des épaisseurs identiques de matière et de

mesurer le déplacement des franges lorsqu'on soumet un seul d'entre eux au champ magnétique. Toutes les expériences ont fourni pour $n'' - n'$ des valeurs en parfait accord avec la théorie de Fresnel; elles ont de plus montré que la moyenne $(n'' + n')/2$ des indices dans le champ est égale à l'indice n en dehors du champ : *l'établissement du champ magnétique a pour effet d'augmenter d'une certaine quantité l'indice relatif à la vibration circulaire de sens opposé à celui du courant magnétisant, de diminuer de la même quantité l'indice relatif à l'autre vibration.*

La différence des indices doit produire, lors d'une réfraction, une séparation des rayons correspondant aux deux vibrations circulaires. La différence des indices est trop petite pour que le phénomène puisse être mis en évidence par une seule réfraction; d'autre part, nous n'avons pas à notre disposition des liquides de rotations inverses permettant de multiplier la séparation, comme dans le cas de la rotation naturelle. Brace [**743**] a réussi à tourner ces difficultés en remplaçant les réfractions par des réflexions, et en utilisant des réflexions multiples; entre chaque groupe de réflexions, le sens des vibrations était renversé par l'emploi d'une lame demi-onde. On trouvera dans le mémoire de Brace la théorie, assez compliquée, de l'expérience : on a observé effectivement le dédoublement du faisceau lumineux, avec un état de polarisation des deux images correspondant bien à celui qu'on peut prévoir.

209. Corps positifs et corps négatifs. — Les travaux de Bertin [**744**], puis de Verdet [**745**] établirent que, si la plupart des substances donnent des rotations dans le sens du courant, il en existe un certain nombre pour lesquelles la rotation est de sens inverse : les premières sont appelées des *corps positifs*, les secondes des *corps négatifs*. Sont positifs les différents verres, l'eau, le sulfure de carbone, les différents corps organiques; sont négatifs en solution les sels de fer, de cérium, de lanthane, de didyme, le chromate et le bichromate de potassium.

Les corps négatifs que nous venons de citer sont paramagnétiques, alors que l'eau, le sulfure de carbone, les corps organiques sont diamagnétiques : on a cru à un certain moment qu'il y avait là une loi générale, et que tous les corps diamagnétiques étaient positifs, tous les corps paramagnétiques négatifs. Il n'en est rien en réalité : le chlorure de titane est diamagnétique et négatif; les sels de cobalt, de nickel et de manganèse, l'oxygène gazeux sont paramagnétiques et positifs; sont également positives les lames minces transparentes de fer, de nickel et de cobalt que l'on préparait autrefois par électrolyse et que l'on sait aujourd'hui obtenir par projection cathodique ou par distillation dans le vide (cf. § 226). Il n'en est pas moins vrai que l'*immense majorité des corps est à la fois diamagnétique et positive, et que tous les corps négatifs contiennent dans leur molécule au moins un*

atome paramagnétique. Les rotations négatives sont donc certainement liées au paramagnétisme : mais l'existence du paramagnétisme ou du ferromagnétisme n'entraîne pas nécessairement le sens négatif de la rotation (oxygène, fer métallique) et, d'autre part, son effet peut être masqué, au point de vue de l'aimantation dans le champ magnétique, par le diamagnétisme général coexistant dans la molécule (chlorure de titane).

210. Lois de Verdet : Constante de Verdet et pouvoir rotatoire magnétique. — Les lois quantitatives de la polarisation rotatoire magnétique, étudiées d'abord par Bertin [**744**] et Wiedemann [**746**], ont été établies définitivement par Verdet [**745**] : *la rotation α de la vibration lumineuse, dans un champ magnétique uniforme parallèle au rayon lumineux, est proportionnelle à l'épaisseur l de matière traversée et à l'intensité* H *du champ magnétique :*

$$\alpha = \rho \, l \, H.$$

Le coefficient ρ, caractéristique du corps et de son état physique, s'appelle la **constante de Verdet** ; il représente la rotation par unité de longueur pour un champ magnétique égal à l'unité. On l'exprime généralement en minutes d'angle par centimètre et par gauss. Pour le sulfure de carbone, et pour la raie D, sa valeur est 0′,042 : une colonne de 50 cm de sulfure de carbone, placée dans l'axe d'un long solénoïde produisant un champ de 400 gauss, donne une rotation $\alpha = 20\,000\ \rho = 840'$, soit 14° ; une cuve de 1 cm placée dans l'entrefer d'un électro-aimant produisant un champ de 20 000 gauss donne la même rotation. La plupart des corps ont des constantes de Verdet plus faibles que celle du sulfure de carbone, de l'ordre de 0′,01 à 0′,02 ; toutefois, le flint lourd a une constante deux fois plus forte, de l'ordre de 0′,06 à 0′,09 ; une solution d'iodure de zinc de densité 2,482 a une constante de Verdet égale à 0′,057 [**750*bis***].

Au lieu de rapporter la rotation à la longueur de substance traversée, on peut, comme pour la rotation naturelle, la rapporter à la quantité de matière qui intervient (§ 106) ; le quotient :

$$[\rho] = \frac{\rho}{d} = \frac{\alpha}{l\,H\,d}$$

de la constante de Verdet par la densité est le **pouvoir rotatoire magnétique spécifique.**

On peut également, pour comparer entre eux différents corps, rapporter les rotations à des masses égales aux masses moléculaires : le **pouvoir rotatoire magnétique moléculaire** [M] est le produit du pouvoir rotatoire magnétique spécifique par la masse moléculaire M :

$$[M] = [\rho]\,M = \frac{\alpha\,M}{l\,H\,d}.$$

On l'évalue généralement en prenant comme unité le pouvoir rotatoire moléculaire de l'eau : à cet effet, on mesure dans le même tube et le même champ la rotation α_0 produite par l'eau ($d_0 = 1$, $M_0 = 18$), et on a les relations :

$$[M] = \frac{\alpha M}{l H d}, \quad [M_0] = \frac{18 \alpha_0}{l H}, \quad \frac{[M]}{[M_0]} = \frac{M}{18} \frac{\alpha}{\alpha_0}.$$

Les relations que nous venons d'écrire supposent que le rayon lumineux se propage dans la direction même du champ magnétique. Faraday avait trouvé que la rotation est nulle quand il lui est perpendiculaire; Verdet, puis Cornu et Potier [747] ont établi qu'*elle est proportionnelle au cosinus de l'angle θ que font entre elles la direction de propagation et la direction du champ.*

$$\alpha = \rho \, l \, H \cos \theta.$$

La quantité $l \, H \cos \theta$ représente la différence de potentiel magnétique le long du trajet du rayon lumineux; on peut donc résumer les lois de Verdet dans l'énoncé suivant, qui reste valable lorsque le champ n'est pas constant tout le long de ce trajet : *la rotation magnétique entre deux points du rayon lumineux est égale au produit de la différence de potentiel magnétique entre ces deux points par la constante de Verdet.*

La proportionnalité de la rotation à $\cos \theta$ entraîne la proportionnalité des différences d'indice $n'' - n$ et $n - n'$ à cette même quantité : il en résulte, comme l'a montré Cornu [748], que les deux nappes de la surface d'onde correspondant aux deux vibrations circulaires inverses (cf. § 188) sont deux sphères égales décalées l'une par rapport à l'autre dans la direction du champ.

211. Cas des substances ferromagnétiques : loi de du Bois. — Nous avons dit qu'on avait pu mesurer la rotation magnétique de lames minces de fer : la rotation est alors considérable, puisqu'une couche de 0,1 micron dans un champ de 10 000 gauss ($l \, H = 0{,}1$ cm-gauss) donne des rotations de l'ordre de 2°. De plus, ces mesures ont montré que les lois de Verdet, valables pour l'immense majorité des corps, ne le sont plus pour les corps très fortement magnétiques : Kundt [749] a trouvé que la rotation produite par une lame mince de fer ne croît plus lorsque le champ extérieur appliqué dépasse 14 000 gauss, et du Bois [750] a obtenu des résultats analogues pour des lames de nickel et de cobalt. Ces faits doivent évidemment être rapprochés de l'existence de la saturation magnétique. Comme on connaît, par des mesures magnétiques faites sur les métaux purs en échantillons massifs, les lois de variation de la susceptibilité magnétique en fonction du champ, on peut calculer l'intensité d'aimantation de la lame mince pour chaque valeur du champ extérieur : du Bois a ainsi montré que *la rotation*

magnétique est, dans chaque cas, proportionnelle à l'intensité d'aimantation. Pour la presque totalité des corps, l'intensité d'aimantation est proportionnelle au champ extérieur appliqué dans la limite des champs réalisables, et la loi de du Bois se confond avec celle de Verdet; la différence n'est sensible que pour les métaux ferromagnétiques, et peut-être aussi pour les solutions concentrées de chlorure ferrique [**751**].

212. Méthodes de mesures absolues. — La détermination de la constante de Verdet exige la mesure de la rotation de la vibration lumineuse et la mesure du champ magnétique. La première s'effectue par les procédés polarimétriques ordinaires, et nous n'y reviendrons pas. Les difficultés qu'on rencontre quelquefois dans les mesures de rotation naturelle pour la détermination du zéro (§ 66) y sont éliminées du fait qu'il est possible de supprimer la rotation, en coupant le courant qui produit le champ, sans enlever le tube polarimétrique, donc sans modifier la mise au point ni la diaphragmation des faisceaux (cf. § 52). Lorsqu'on emploie un électro-aimant, l'interruption du courant peut ne pas annuler le champ, à cause du magnétisme rémanent ; aussi est-il préférable de faire les deux pointés correspondant aux deux sens inverses du courant, et de prendre leur demi-différence comme valeur de la rotation magnétique. On remarquera que l'existence possible d'une rotation naturelle dans la substance ne complique en rien la mesure. Lorsqu'on opère avec un liquide, et lorsque les glaces qui ferment le tube polarimétrique sont soumises au champ, il faut tenir compte de leur rotation magnétique : on établit facilement la valeur de cette correction par une mesure préliminaire faite avec le tube vide.

Si la mesure des rotations est relativement facile, celle du champ magnétique est beaucoup plus difficile. Le meilleur procédé est de placer le tube polarimétrique dans l'axe d'un solénoïde, et de mesurer l'intensité du courant par un quelconque des procédés (électrolyse, électrodynamomètres), qui en fournissent une mesure absolue; il est à peu près indispensable, pour éviter que l'échauffement des spires par effet Joule se transmette au liquide, d'entourer le tube polarimétrique d'une chemise d'eau courante.

On pourrait employer un solénoïde assez long pour que le tube polarimétrique soit tout entier dans la partie centrale, où le champ est uniforme, et égal à $1{,}257\ ni$, en désignant par n le nombre de spires par centimètre et par i le courant en ampères. Mais il est plus avantageux d'employer au contraire une bobine courte et de faible diamètre et un tube polarimétrique long (fig. 239) : si ses extrémités A B sont assez écartées de la bobine, la chute de potentiel magnétique entre les points A et B est la même que celle qui correspond au parcours complet d'une courbe fermée C traversant toutes les spires, et a pour valeur $1{,}257\ N\ i$, en désignant cette fois-ci par

N le nombre total de spires : la constante de Verdet ρ est liée à la rotation observée α par la relation :

$$\alpha = 1{,}257 \text{ N } i \ \rho.$$

Il n'y a aucune mesure de longueur à faire, et il est inutile que l'enroulement soit parfaitement régulier; de plus, les glaces ne sont pas soumises au champ magnétique. En fait, les deux points A et B ne sont pas à l'infini, et la différence de potentiel magnétique est un peu inférieure à 1.257 Ni:

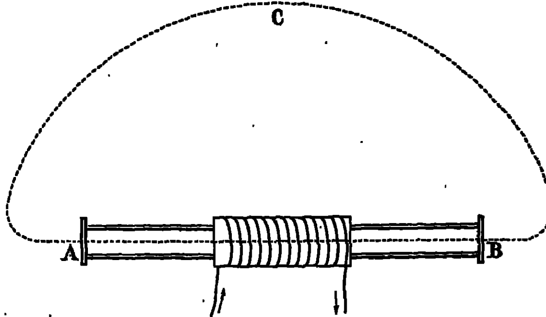


Fig. 239.

Il est facile de la calculer, et l'on peut toujours se placer dans des conditions telles que la correction soit très faible, et puisse être évaluée à partir de mesures de longueurs assez grossières.

C'est presque toujours cette méthode qui a été employée dans les déterminations de la constante de Verdet en valeur absolue; le nombre N de spires est généralement de l'ordre de 3 000, et l'on emploie des courants de l'ordre de 1 ampère, qui se prêtent bien à une mesure absolue. Voici quelques-unes des valeurs qui ont été obtenues, en minutes, par centimètre et par gauss [752 à 760].

Sulfure de carbone (raie D).

Gordon (1877).	0,04267	à 12° C
Becquerel (1882).	0,04341	0° C
L. Rayleigh (1884).	0,04200	18° C
Quincke (1885).	0,04409	18° C
Köpsel (1885)	0,04199	18° C
Pollack (1903).	0,04214	18° C

Eau (raie D, température 0° C).

Arons (1885).	0,01298
Rodger et Watson (1895).	0,01311
Siertsema (1897).	0,01303

213. Méthodes de mesures relatives. — La mesure d'un courant électrique en valeur absolue est toujours une opération très délicate, et la plupart des déterminations de la constante de Verdet se font par comparaison avec un des deux liquides types, le sulfure de carbone ou l'eau, pour lesquels des mesures absolues ont été faites; c'est d'ailleurs généralement l'eau qu'on emploie, parce que sa rotation et sa dispersion sont le plus souvent du même ordre de grandeur que celle du liquide à étudier. *Le rapport des constantes de Verdet est égal au rapport des rotations pour un même champ, c'est-à-dire pour une même valeur du courant :* il suffit d'avoir un ampèremètre sensible, exact ou non, pour ramener le courant à la même valeur.

L'emploi de bobines permet de mesurer des constantes de Verdet même très faibles, à condition d'employer des bobines et des tubes assez longs. C'est ainsi que H. Becquerel [**761**] a réalisé un certain nombre de mesures sur différents gaz à la pression atmosphérique; malgré l'emploi de trajets de 27 mètres, obtenus grâce à des réflexions successives (§ 207), la rotation est très faible, de l'ordre de 5 minutes, et les mesures peu précises; la constante de Verdet est de l'ordre de 5.10^{-6} minute/gauss-cm pour l'oxygène, l'azote, l'hydrogène. Des nombres meilleurs ont été obtenus depuis par différents auteurs [**762** à **765**], en employant les gaz sous des pressions de l'ordre de 100 atmosphères. Les mesures les plus importantes sont celles de Siertsema, faites avec un tube de 2m, 30, et une bobine, beaucoup plus courte, comportant environ 200 000 ampères-tours : il obtient ainsi des rotations de plusieurs degrés, et il ramène à la pression atmosphérique des valeurs obtenues pour la constante de Verdet ρ en admettant la constante du pouvoir rotatoire spécifique ρ/d. Dans les mesures de ce type, une difficulté particulière provient de la biréfringence inévitable des glaces de fermeture soumises à la pression : Siertsema l'évite en plaçant les nicols à l'intérieur du tube; les glaces, n'étant plus situées entre les nicols, n'interviennent pas dans le phénomène polarimétrique, et les nicols, soumis sur toutes leurs faces à la pression du gaz, n'acquièrent aucune biréfringence; d'autre part, les rotations à mesurer ne dépassant pas 3 à 4°, il est possible de tourner l'analyseur par rapport au polariseur en tordant le tube.

L'emploi de bobines et de tubes longs ne présente pas grand inconvénient dans l'étude des gaz et des liquides transparents, mais est impraticable pour l'étude de liquides colorés. On peut alors chercher à augmenter le champ produit par la bobine en augmentant l'intensité du courant : on peut réaliser une augmentation importante à condition de refroidir suffisamment l'enroulement : c'est ainsi que Jacob [**766**], employant un enroulement formé par des tubes de cuivre parcourus par un courant d'eau, peut utiliser un courant de 250 ampères et obtenir un champ de 6 000 gauss. Il peut d'ailleurs, grâce à l'emploi d'une méthode de compensa-

tion, réaliser les mesures sans avoir besoin de maintenir le courant constant; mais la puissance électrique consommée est considérable, et la méthode n'est guère économique.

Si l'on veut avoir des champs intenses, il est préférable d'utiliser un électro-aimant. Le faisceau lumineux doit traverser le corps C parallèlement au champ magnétique; suivant un dispositif employé pour la première fois par Ruhmkorff [**767**], on ménage, pour son passage, un canal cylindrique dans l'axe des noyaux de fer doux et des pièces polaires (fig. 240).

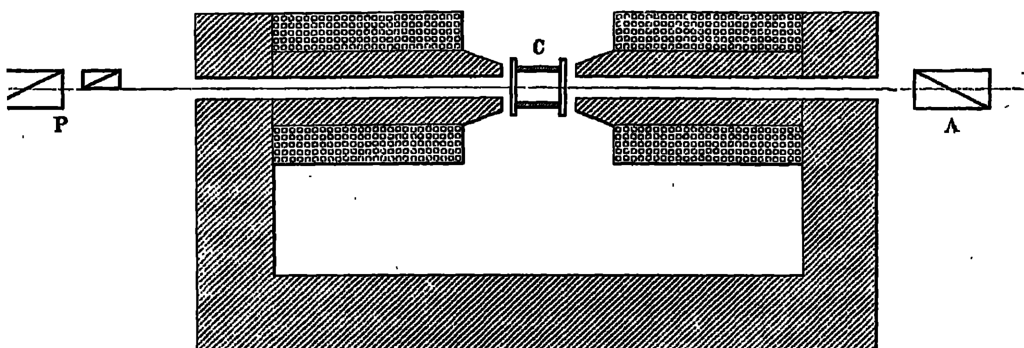


Fig. 240.

Avec les petits électro-aimants des modèles courants, on réalise facilement des champs de 4 000 à 5 000 gauss sur des longueurs de l'ordre de 5 cm; avec les gros électro-aimants que l'on sait construire aujourd'hui, on peut réaliser des champs de 25 000 à 30 000 gauss sur des longueurs de 5 à 10 mm. On doit mesurer le champ pour chaque valeur de l'intensité du courant et de l'écartement des pièces polaires, en remplaçant le liquide en expérience par du sulfure de carbone; il est nécessaire d'employer une cuve de même longueur placée exactement au même endroit, car le champ dans l'entrefer est loin d'être uniforme [**768**].

L'emploi d'un électro-aimant est absolument nécessaire lorsque l'absorption ne permet d'opérer que sur une faible épaisseur; il présente l'inconvénient d'exiger un étalonnage plus compliqué que pour une bobine sans fer, parce que le champ n'est plus proportionnel au courant; d'autre part, la correction à faire pour la rotation magnétique des glaces de fermeture est plus importante, parce que ces glaces sont dans un champ magnétique intense. Aussi est-il toujours préférable, dans l'étude des corps transparents, d'employer les bobines sans fer, qui permettent d'ailleurs, par l'accroissement de longueur, d'obtenir de plus grandes rotations. Signalons, en passant, que Perkin [**769**] et Lowry [**770**] ont conseillé une solution mixte, consistant à employer, avec un tube polarimétrique de longueur

moyenne, une bobine courte entourée d'une enveloppe de fer doux (fig. 241) :

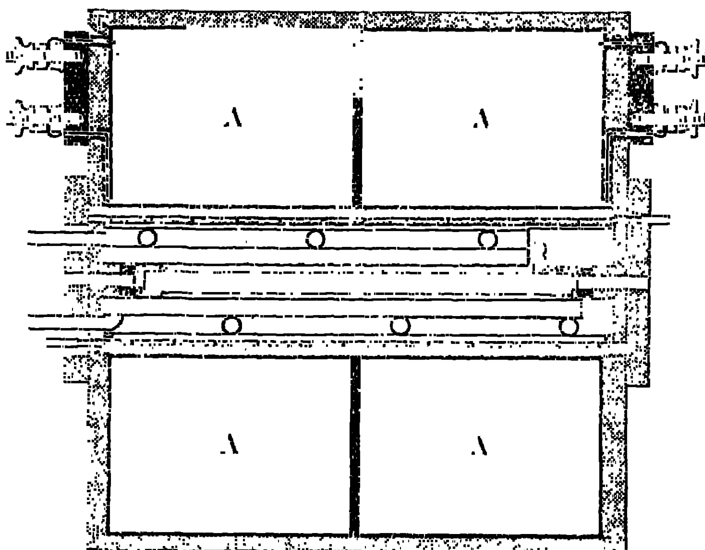


Fig. 241.

les bobines, disposées en AA, comportent en tout 7620 tours de fil de cuivre et sont parcourues normalement par un courant de 4 ampéres; le circuit magnétique formé par le fer doux est représenté sur la figure par les parties. quadrillées; les pièces terminales présentent vers l'intérieur des prolongements tubulaires qui assurent une uniformité approximative du champ dans la région occupée par le tube polarimétrique. La figure représente, en outre, le dispositif de circulation d'eau dans une double enveloppe, avec parcours hélicoïdal dans l'enveloppe extérieure, qui assure à la fois la constance de la température du tube et le refroidissement des bobines.

II. *ROTATION MAGNÉTIQUE ET CONSTITUTION DU MILIEU*

214. Influence de la température et de l'état physique : mesures sur les gaz et les vapeurs. — De nombreuses mesures ont été faites sur la variation de la rotation magnétique avec la température [**771** à **775**] : il semble que, *pour les liquides, la constante de Verdet décroît toujours lorsque la température croît.* Les meilleures mesures semblent être celles de Rodger et Watson [**759**], qui donnent les formules :

Pour le sulfure de carbone : $\rho_t = 0{,}043\,47 - 0{,}000\,0737\ t,$
Pour l'eau : $\rho_t = 0{,}013\,11 - 0{,}000\,0004\ t - 0{,}000\,000\,04\ t^2.$

La diminution de la constante de Verdet est certainement due à la diminution de la densité; si l'on calcule le pouvoir rotatoire magnétique spécifique $[\rho] = \rho/d$, on trouve qu'il est approximativement constant : pour l'eau, il augmente de 8 pour 1000 lorsqu'on passe de 0° à 100°, alors que la constante de Verdet diminue de 44 pour 1000 dans le même intervalle; pour le sulfure de carbone, $[\rho]$ diminue de 2 pour 100, alors que ρ diminue de 7 pour 100, lorsqu'on passe de 0° à 40°. Pour le *bichromate de potassium*, corps paramagnétique négatif dont le coefficient d'aimantation est indépendant de la température, le pouvoir rotatoire magnétique spécifique en solution est également indépendant de la température [**775**bis].

Lorsque l'on passe de l'état liquide à l'état gazeux, le pouvoir rotatoire spécifique subit une diminution importante, qui a été mise en évidence dès les premières expériences de H. Becquerel [**761**] et de Bichat [**776**] sur la vapeur de *sulfure de carbone*, qui a été observée également dans toutes les mesures faites sur des gaz liquéfiés, *oxygène*, *azote*, *oxyde azoteux*, etc., par Harms [**777**], Siertsema [**763**], Chaudier [**778**]; dans le cas du sulfure de carbone, la diminution est d'environ moitié. Cette diminution est d'ailleurs prévue par les théories actuellement admises (§ 220); d'après ces théories, les variations du pouvoir rotatoire magnétique spécifique, lors des modifications des conditions physiques ou des changements d'état, doivent être proportionnelles à la quantité $(n^2 + 2)^2/n$, où n est l'indice de réfraction : cette quantité, pratiquement égale à 9 pour un gaz (n très voisin de 1), est de l'ordre de 11 à 14 pour un liquide (n compris entre 1,3 et 1,7). En tenant compte de la loi de la réfraction spécifique, la constance de la quantité $[\rho]n/(n^2 + 2)^2$ peut être exprimée, suivant la formule que nous donnons au paragraphe 220, par celle de la quantité $\rho\, n\, d/(n^2 - 1)^2$: d'après certaines mesures de Siertsema sur l'*oxyde azoteux*, la vérification de la constance de cette dernière quantité dans le changement d'état ne serait pas très satisfaisante; mais on ne dispose pas actuellement d'un ensemble suffisamment cohérent de mesures d'indices et de rotations magnétiques pour entreprendre une vérification sérieuse des formules théoriques.

215. Rotation magnétique des corps cristallisés. — Nous avons déjà signalé (§ 207) l'existence de la polarisation rotatoire magnétique dans un cristal de *quartz* traversé suivant l'axe optique; elle a été observée également dans le *spath* traversé suivant l'axe, ainsi que dans des cristaux cubiques tels que ceux de *sel gemme*. Dans ces différents cas, le phénomène ne diffère en rien de celui que présente un corps isotrope, et la constante de Verdet a des valeurs du même ordre de grandeur que pour les liquides ordinaires : on obtient, pour la raie D, $\rho = 0',0167$ pour le quartz $\rho = 0',019$ pour le spath.

Les pouvoirs rotatoires spécifiques des cristaux sont d'ailleurs différents de ceux que l'on déduit pour les mêmes corps de l'étude des solutions (§ 216) : c'est ainsi que les pouvoirs rotatoires spécifiques des cristaux cubiques de *sel gemme* et de *chlorure de potassium*, rapportés à l'eau, sont 1,21 et 1,18, tandis que les solutions fournissent les valeurs plus fortes 1,57 et 1,36 [**779**].

L'existence de la rotation magnétique a également été reconnue suivant les axes optiques des cristaux biaxes : des mesures de Honda [**780**] montrent que la constante de Verdet peut alors dépendre de la direction de propagation dans le cristal, le saccharose donnant pour les deux axes des valeurs différentes 0',0076 et 0',0084.

Pour la rotation magnétique comme pour la rotation naturelle, les phénomènes de rotation sont entièrement masqués par les phénomènes de double réfraction dès qu'on s'écarte un peu de l'axe optique; la prépondérance de la double réfraction intervient encore plus rapidement que pour la rotation naturelle, à cause des valeurs plus faibles de la rotation par millimètre (19' pour le spath dans un champ de 10 000 gauss, au lieu des 21° de la rotation naturelle du quartz). Chauvin [**781**] a néanmoins pu étudier la rotation magnétique du spath pour des rayons un peu inclinés sur l'axe optique; il a trouvé que les orientations et les ellipticités de la lumière transmise peuvent être calculées de façon satisfaisante par les formules de Gouy (§ 188), en admettant qu'il y a simplement superposition de la biréfringence du cristal à un pouvoir rotatoire magnétique constant.

La théorie de Gouy a également été vérifiée dans la superposition de la rotation magnétique à la biréfringence du verre comprimé [**782**] et à la biréfringence électrique du sulfure de carbone [**783**].

Mais les biréfringences accidentelles sont toujours faibles, et, dans les expériences de Chauvin, les rayons étaient toujours peu inclinés sur l'axe optique (1°1/2 au maximum). Les résultats expérimentaux que nous venons de citer peuvent être prévus par n'importe quelle théorie et ne permettent pas de préjuger de l'existence ou de la non-existence d'une variation de la constante de Verdet avec la direction de la normale à l'onde. Des mesures récentes de J. Becquerel [**783*bis***] sur un cristal uniaxe à constante de Verdet particulièrement élevée, la *tysonite*, ont montré que, comme le pouvoir rotatoire naturel, le pouvoir rotatoire magnétique dépend de l'orientation de la normale à l'onde par rapport à l'axe optique.

Le résultat que nous avons indiqué — constante de Verdet positive, de l'ordre de grandeur de celle des liquides, variant peu avec la température — est relatif aux cristaux transparents. Nous reviendrons plus loin sur les phénomènes présentés par les corps colorés au voisinage des bandes d'absorption (§ 224); signalons seulement ici que les cristaux contenant des

atomes paramagnétiques peuvent, même dans les régions de transparence, donner des résultats entièrement différents. Par exemple, J. Becquerel et Kamerlingh Onnes [**844, 844**bis] ont observé, *avec des cristaux contenant de l'erbium et du didyme (xénotime, tysonite, parisite) des rotations négatives considérables qui augmentent quand la température s'abaisse* : par exemple à 4°,2 K (—269° C), une lame de tysonite de 1 mm d'épaisseur dans un champ de 10000 gauss donne, pour le violet, une rotation de plus de 700°, ce qui correspond à une constante de Verdet $\rho = 42'$. En poussant ainsi les mesures jusqu'à la température de l'hélium liquide, ils ont constaté que, tant que l'on reste loin de la saturation, la rotation varie en raison inverse de la température absolue; il en est de même, d'après la loi de Curie, du coefficient d'aimantation. Pour des champs plus forts ou des températures plus basses, l'aimantation n'est plus proportionnelle au rapport H/T, mais elle ne dépend que de la valeur de ce rapport : il en est approximativement de même de la rotation magnétique. Aussi ne semble-t-il pas douteux que *les rotations négatives sont liées à l'existence et aux variations du paramagnétisme.*

Signalons également un intéressant résultat obtenu par Vieth [**784**] dans l'étude d'un corps cholestérique (§ 201), l'*anisalamino-α-méthylcinnamate d'éthyle*. Les rotations observées pour des champs égaux et de sens inverses, qui sont d'ailleurs assez élevées, sont dissymétriques : pour le jaune et pour 13000 gauss, la rotation à gauche est de 3°,20 par millimètre, la rotation à droite est de 20°,33 : il semble que l'établissement du champ magnétique provoque une modification de la structure, entraînant une variation de quelques degrés par millimètre de la rotation naturelle, qui est ici de 5800° par millimètre.

216. Rotation magnétique des mélanges et des solutions : Loi d'additivité de Verdet. — Verdet a établi [**785**] que le *pouvoir rotatoire magnétique spécifique des sels se conserve dans les solutions*; cette loi a été confirmée par divers auteurs [**779, 786** à **790**] pour un certain nombre de sels et vérifiée, au cours des travaux de Perkin (cf. § 218), pour un très grand nombre de solutions de corps organiques. *La rotation magnétique d'une solution est la somme des rotations magnétiques dues au corps dissous et au solvant* : si nous désignons par $[\rho_d]$ et $[\rho_s]$ leurs pouvoirs rotatoires magnétiques spécifiques, par c_d et c_s leurs concentrations, c'est-à-dire les masses qu'en contient 1 centimètre cube de solution, la constante de Verdet de la solution est :

$$\rho = [\rho_d]\, c_d + [\rho_s]\, c_s.$$

Si le titre de la solution est p, c'est-à-dire si 1 g de solution contient

une masse p du corps dissous et une masse $1 - p$ de solvant, et si la densité de a solution est d, la constante de Verdet de la solution est :

$$\rho = \Big[[\rho_d]\, p + [\rho_s]\,(1 - p)\Big]\, d.$$

Si les deux constantes de Verdet du corps dissous et du solvant sont ρ_d et ρ_s, et leurs densités d_d et d_s, on peut écrire :

$$\frac{\rho}{d} = p\,\frac{\rho_d}{d_d} + (1 - p)\,\frac{\rho_s}{d_s}.$$

Ces relations permettent de déterminer la constante de Verdet et le pouvoir rotatoire magnétique spécifique des corps que l'on ne peut étudier qu'à l'état dissous, à condition qu'on ait déterminé préalablement la constante de Verdet du dissolvant. On voit que cette mesure est plus compliquée que celle du pouvoir rotatoire naturel, à cause de l'impossibilité d'employer un solvant inactif, et qu'*il est impossible d'éviter la mesure de la densité de la solution.* Il est néanmoins commode d'opérer comme pour les mesures de rotation naturelle, en pesant C grammes de substance, la dissolvant, et étendant à 100 cm[1] le volume de la solution; on détermine alors la masse 100 d de la solution et on mesure sa constante de Verdet ρ. Les concentrations sont C/100 et (100 d — C/100), et on a :

$$\rho = \frac{C}{100}\,[\rho_d] + \left(d - \frac{C}{100}\right)[\rho_s], \qquad [\rho_d] = \frac{100}{C}\,\rho - \left(\frac{100\,d}{C} - 1\right)[\rho_s].$$

Il est bon de ne pas prendre la valeur de la rotation spécifique $[\rho_s]$ du solvant dans les tables, mais de la déterminer directement avec la même radiation et le même champ qui ont servi dans l'étude de la solution. La quantité à déterminer $[\rho_d]$ est, en effet, obtenue comme la différence de deux termes, et *il est essentiel que ces deux termes soient déterminés dans les mêmes conditions;* une erreur, par exemple sur la mesure du champ, qui ne porterait que sur l'un d'eux pourrait entraîner une erreur relative beaucoup plus considérable sur leur différence. Pour la même raison, il est difficile d'obtenir une valeur correcte de $[\rho_d]$ lorsqu'on ne peut opérer que sur des solutions étendues, soit parce que le corps à étudier est peu soluble, soit parce qu'il est absorbant : les deux termes sont alors très voltins l'un de l'autre, et la moindre modification, soit de l'intensité du champ magnétique, soit du centre de gravité optique des radiations utilisées (* 75), entre les deux mesures qui fournissent leurs valeurs peut entraîner une erreur relative considérable sur leur différence.

217. Inexactitude de la loi d'addivité de Verdet. — Comme la loi de Biot relative au pouvoir rotatoire naturel, la loi d'additivité de Verdet

n'est certainement qu'une loi approchée, et elle devient grossièrement inexacte lorsque les molécules dissoutes peuvent se polymériser, se dissocier ou s'associer aux molécules du solvant. Ainsi, le pouvoir rotatoire magnétique spécifique du *sulfate de lithuim* en solution dans l'eau passe de 0,392 à 0,509 lorsque la concentration passe de 23,5 à 7,7% [789]. Les varaitions sont encore plus grandes pour les sels de fer : le pourvoi rotatoire moléculaire du *chlorure ferrique*, rapporté à l'eau, peut varier, suivant la concentration, de — 15,87 à — 2,15 [779]. Le pouvoir rotatoire magnétique peut aussi dépendre du solvant employé : c'est ainsi que l'*acide chlorhydrique* a un pouvoir rotatoire moléculaire égal à 4,41 par rapport à l'eau lorsqu'il est dissous dans l'eau, à 3,33 lorsqu'il est dissous dans l'alcool, à 2,25 lorsqu'il est dissous dans l'éther-oxyde isoamylique [792]. Citons encore les mélanges d'eau et d'alcool, qui vérifient bien la loi de Verdet lorsque la proportion d'un des deux constituants est faible, et ne la vérifient plus du tout pour les concentrations intermédiaires, la rotation restant à peu près constante lorsque la proportion d'alcool varie de 30 à 70% [793].

Les variations de la réfraction des mélanges binaires suivent aussi une loi d'additivité, avec de nombreuses exceptions : certains auteurs ont cherché à établir une relation entre les variations de l'indice de réfraction et celles de la constante de Verdet; d'autres ont cherché à établir une relation entre l'écart à la loi d'additivité de Verdet et la contraction qui s'effectue au cours du mélange [779, 794, 795]. Il semble qu'il y a bien en général parallélisme entre les variations de la constante de Verdet et celles de l'indice de réfraction, mais il n'y a pas de relation générale entre ces deux quantités, et leurs variations peuvent même quelquefois être de sens inverses.

En somme, nous devons conclure, comme nous l'avons fait pour la loi de Biot (§ 112), qu'aucune théorie ne permet jusqu'ici de prévoir et d'expliquer de façon satisfaisante les écarts à la loi d'additivité de Verdet : le mieux est de continuer à l'employer, car elle fournit dans la plupart des cas des résultats très suffisamment exacts, mais il faut toujours spécifier quelles sont les conditions de concentration effectivement réalisées dans les mesures, et faire au besoin les corrections nécessaires. Il convient d'ailleurs de noter, avec Schönrock [791 bis], que nombre d'auteurs ont employé à leurs calculs des formules inexactes, confondant les constantes de Verdet ρ et les pouvoirs rotatoires spécifiques $[\rho]$, et que certains résultats expérimentaux, annoncés comme étant en contradiction avec la loi de Verdet [791], la vérifient au contraire parfaitement.

218. Pouvoir rotatoire magnétique moléculaire et constitution chimique. — De même que la rotation magnétique d'une solution est la somme les rotations produites par les différentes substances qui y sont mélangées,

il paraît probable que la rotation produite par un corps composé est la somme des rotations produites par les différents éléments chimiques qui le constituent; d'une façon plus précise, on peut supposer que *le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire est la somme d'un certain nombre de termes caractérisant chacun des atomes qui constituent la molécule.* L'expérience montre d'ailleurs qu'il ne s'agit là que d'une règle approchée, et il est facile de comprendre qu'il doit en être ainsi, car la structure d'un atome ne saurait rester exactement la même dans toutes les molécules dont il fait partie.

Les vérifications de cette règle d'additivité faites sur différents sels par Jahn [**786**] et par Wachsmuth [**787**] sont assez peu satisfaisantes : la différence des pouvoirs rotatoires moléculaires de deux sels du même métal avec des anions différents devrait être indépendante de la nature du métal, et ne dépendre que de la nature des anions; en réalité, elle varie dans d'assez larges limites. C'est ainsi que le passage du *chlorure* au *bromure* augmente le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire (rapporté à celui de l'eau) de quantités qui varient de 3,70 à 4,23, et que le passage du *chlorure* à l'*acétate* le diminue de quantités qui varient de 0,63 à 1,34. Il est d'ailleurs à remarquer que, d'après les idées modernes sur les électrolytes, la loi d'additivité relative aux sels n'est pas différente de celle qui est relative aux mélanges, puisque ces sels sont entièrement dissociés en leurs ions quelle que soit la concentration.

Beaucoup plus intéressantes sont les régularités observées par Perkin au cours des importants travaux [**796**] qu'il a consacrés à la mesure des rotations magnétiques des corps organiques. La loi essentielle en est que, *dans une série homologue quelconque, le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire de deux termes consécutifs diffère d'une quantité constante, égale à* 1,023 *si l'on prend comme unité le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire de l'eau* (§ 210) : on voit qu'il y a là une différence essentielle avec la rotation naturelle, pour laquelle le pouvoir rotatoire moléculaire tend, dans chaque série, vers une limite constante (règle de Tschugaeff, § 128). La différence constante 1,023 peut être considérée comme le pouvoir rotatoire magnétique du groupement CH^2 : mais il convient de remarquer que cette valeur ne s'observe que lorsque ce groupement fait partie d'une chaîne non ramifiée, terminée à une extrémité par le groupement CH^3, à l'autre par le groupement fonctionnel; par exemple, dans la série des éthers :



$$H - CO^2C^2H^5, \quad H - CH^2 - CO^2C^2H^5, \quad H - CH^2 - CH^2 - CO^2C^2H^5,$$

les deux premiers (éther formique et éther acétique) ne présentent pas la différence 1,023, parce que le groupement CH^2 qu'il faut introduire pour passer du premier au second est lié à H et non pas à CH^3. De même, si l'addition

de CH^2 vient former une chaîne latérale (passage de $CH^3 - CH^2 - CH^2 - R$ à $CH^3 - CH \begin{pmatrix} CH^2R \\ CH^3 \end{pmatrix}$, l'augmentation est de 1,13 au lieu de 1,023; si cette addition se fait sur un carbone lié à un oxhydrile (passage de $CH^3 - CH^2OH$ à $CH^3 - CHOH - CH^3$), l'augmentation est de 1,15. Enfin, la création d'une double liaison non allylique augmente le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire de 1,111.

Perkin avait essayé de représenter le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire d'un composé $C^n H^p O^q N^r$ par une expression de la forme $[M] = n\alpha + p\beta + q\gamma + r\delta$, les quantités α, β, γ et δ étant des constantes caractéristiques des atomes C, H, O et N. Les exemples que nous venons de citer suffisent à montrer qu'il existe presque toujours, entre la valeur ainsi calculée et la valeur observée, une différence qui dépend de l'existence ou de la non-existence de chaînes latérales ou de doubles liaisons, ainsi que de la nature des groupements fonctionnels où sont engagés les atomes N et O. *C'est précisément l'existence de cette différence qui fait l'intérêt de la mesure du pouvoir rotatoire magnétique au point de vue chimique*, parce que sa valeur donne des renseignements sur la nature des liaisons dans la molécule : on trouvera dans les travaux de Perkin de nombreuses applications de son étude à la détermination de la constitution des corps organiques. Les services que peuvent rendre les mesures de rotation magnétique sont du même ordre que ceux que rendent les mesures de réfraction, avec l'avantage que la rotation magnétique est plus sensible que la réfraction à certaines influences de structure [**797**]. C'est ainsi que certains auteurs l'ont utilisée pour déceler des changements tautomériques [**798**] ou pour prévoir des possibilités de réaction [**799**]; de même, le fait que les carbures benzéniques présentent des pouvoirs rotatoires magnétiques moléculaires nettement plus élevés que les carbures saturés permet d'employer les mesures de polarisation rotatoire magnétique à l'analyse des mélanges de ces carbures qui constituent les essences de pétrole [**766, 766** *bis*].

219. Phénomène de Zeeman et polarisation rotatoire magnétique. — Nous avons déjà dit (§ 135) que l'action d'un corps matériel sur la vibration qui le traverse est due aux oscillations qu'effectuent, sous l'influence du champ électromagnétique de l'onde lumineuse, les électrons contenus dans les molécules. Un champ magnétique extérieur constant, dans lequel on place le corps matériel, exerce sur les électrons des forces que donne la loi de Laplace, et qui s'ajoutent à celles que crée l'onde lumineuse. La théorie de la polarisation rotatoire magnétique, qui a été développée surtout par Voigt [**800**], part de l'existence de ces forces supplémentaires, qui

modifient de façon différente les mouvements circulaires des électrons dans un plan normal au champ magnétique suivant qu'ils s'effectuent dans le sens du courant magnétisant ou en sens inverse et provoquent l'inégalité des vitesses de propagation des deux vibrations circulaires inverses. Les calculs permettent de prévoir l'existence de la rotation de la vibration, dans le sens du courant magnétisant, et de retrouver les lois de Verdet.

Les forces qu'introduit la théorie de Voigt sont les mêmes que celles dont l'action sur l'électron lumineux explique, dans la théorie simple de Lorentz, le phénomène de Zeeman : le rapprochement entre ce phénomène et celui de la polarisation rotatoire magnétique a été mis en évidence pour la première fois par H. Becquerel [**801**]. On sait que l'effet Zeeman consiste en une décomposition de la vibration lumineuse émise par une source soumise au champ magnétique; si l'on observe dans la direction du champ, la vibration de fréquence $\nu_0 = c/\lambda_0$ (§ 10) est remplacée par deux vibrations de fréquences $\nu_0 + \delta$ et $\nu_0 - \delta$, polarisées circulairement, la première dans le sens du courant magnétisant, la seconde en sens inverse. La variation de fréquence δ est, dans l'effet Zeeman normal, proportionnelle au champ H et indépendante de λ_0. Inversement, lorsqu'on soumet au champ magnétique une substance qui possède une raie d'absorption pour une certaine fréquence ν_0, cette raie se décompose en deux, de fréquences $\nu_0 + \delta$ et $\nu_0 - \delta$, correspondant aux deux vibrations circulaires inverses. Or, l'on sait que la courbe de dispersion d'un corps (variation de l'indice en fonction de la fréquence ν) est déterminée par l'intensité et la position des bandes d'absorption : il est naturel de penser que, dans l'échelle des fréquences, la courbe Γ' qui correspond aux vibrations circulaires V′ de même sens que le courant magnétisant est décalée vers les grandes fréquences d'une quantité 2δ par rapport à la courbe Γ'' correspondant aux vibrations V″ de sens inverse (fig. 242). Il en résulte que, pour une fréquence ν ou une lon-

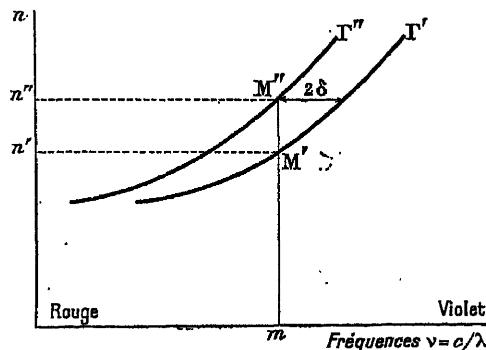


Fig. 242.

gueur d'onde λ donnée, l'indice n'' représenté par m M″ est plus grand que

$n' = m_{\bullet}M'$, la vibration V′ se propage plus vite que la vibration V″, et il apparaît, pour une longueur l, une rotation du sens de V′ :

$$\alpha = \frac{\pi\,(n'' - n')\,l}{\lambda} = 2\,\pi\,\frac{l}{\lambda}\,\delta\,\frac{dn}{d\nu}.$$

Comme on a $\nu = c/\lambda$ et $d\nu = -c\,d\lambda/\lambda^2$, on obtient, pour la constante de Verdet, la **formule de Becquerel** :

$$\rho = \frac{\alpha}{l\,H} = -\frac{2\,\pi\,\lambda}{c}\,\frac{\delta}{H}\,\frac{dn}{d\lambda}.$$

En désignant par e la valeur absolue de la charge de l'électron et par m sa masse, la théorie élémentaire de l'effet Zeeman (théorie de Lorentz) donne :

$$\delta = \frac{e\,H}{4\,\pi\,c\,m}.$$

En y introduisant cette valeur de δ, la formule de Becquerel prend la fo me :

$$\rho = -\frac{1}{2\,c^2}\,\frac{e}{m}\,\lambda\,\frac{dn}{d\lambda}.$$

Comme l'expérience fournit la dispersion de réfraction $dn/d\lambda$ et la constante de Verdet ρ, cette formule permet de calculer le rapport e/m; ce calcul a effectivement été effectué par Siertsema pour différents gaz [**802**]. Dans le cas particulièrement simple de l'hydrogène, on obtient bien ainsi la valeur correcte du rapport e/m, $1{,}77.10^7$ u. é. m. (1); pour les autres gaz, on a obtenu des valeurs plus petites, jusqu'à $0{,}75.10^7$: c'est évidemment un fait à rapprocher du fait que l'écart normal δ calculé par Lorentz n'est que rarement réalisé dans l'effet Zeeman.

220. Théorie moléculaire de la polarisation rotatoire magnétique. — La formule de Becquerel est d'un emploi peu commode, car elle exige le tracé d'une courbe de dispersion; d'autre part, elle est certainement incomplète, car elle ne fait pas intervenir les propriétés spécifiques de la molécule : la théorie moléculaire, développée en particulier par Gans [**806**], Havelock [**807**], de Mallemann [**808**], part au contraire de ces propriétés spécifiques pour calculer la constante de Verdet. Les grandeurs qui les caractérisent ne sont pas numériquement connues : mais il est possible de les éliminer en utilisant les relations que fournit la théorie pour le calcul de la réfractivité et du phénomène de Kerr, et d'*exprimer ainsi la cons-*

(1) Signalons en passant que, dans le cas de l'hydrogène, les théories quantiques fournissent également, à partir des mesures de Siertsema, une valeur correcte du rapport e/m [**803** à **805**].

tante de Verdet en fonction de l'indice de réfraction n et de la constante de Kerr. Cette dernière s'introduit dans la théorie lorsqu'on veut y tenir compte de l'anisotropie des molécules; mais, même pour des molécules très anisotropes, le terme correspondant est assez faible; si on le néglige, on obtient pour la constante de Verdet, évaluée en radians, la valeur :

$$\rho = \frac{\pi}{2 N e p \lambda^2} \cdot \frac{M}{d} \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{n},$$

où M est la masse moléculaire, d la densité, N le nombre d'Avogadro, e la charge de l'électron et p le nombre d'électrons qui interviennent, dans chaque molécule, pour produire la rotation magnétique.

Une fois le nombre p choisi, toutes les quantités qui figurent dans le second membre sont connues, et il est possible de calculer une valeur théorique de la constante de Verdet. On trouvera dans les mémoires de Richardson [**809**] et de de Mallemann la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs ainsi calculées pour un certain nombre de corps. *Pour le sulfure de carbone, pour les carbures saturés de la série grasse, ainsi que pour leurs dérivés halogénés ou nitrés, l'accord est en général satisfaisant en prenant un nombre p d'électrons efficaces assez voisin du nombre total m d'électrons de valence*; d'après Richardson, on pourrait souvent prendre $p = m$; d'après de Mallemann, il faudrait prendre uniformément $p = m - 4$. Pour les corps à double liaison de la série grasse, il faut prendre $p = m - 6$ à $m - 8$; pour le benzène et ses dérivés, $p = m - 15$: ainsi l'*augmentation du pouvoir rotatoire magnétique des corps à liaison éthylénique ou à noyau benzénique paraît due à une diminution du nombre p d'électrons efficaces*, comme si les électrons par lesquels sont formées les doubles liaisons étaient trop rigidement liés, avaient une mobilité trop faible pour jouer un rôle au point de vue optique. Il reste encore bien des écarts à expliquer entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales, en ce qui concerne notamment les alcools, les acides et les amines, ainsi que pour les corps à chaîne latérale : mais les indications sommaires que nous avons données suffisent à montrer l'intérêt de la théorie moléculaire de la rotation magnétique pour l'étude de la nature des liaisons à l'intérieur de la molécule.

La théorie moléculaire, comme la théorie de Voigt, dont elle n'est que le développement, ne fait pas intervenir le phénomène de l'orientation des molécules sous l'influence du champ magnétique : ce phénomène existe pourtant pour les molécules diamagnétiques anisotropes, et se manifeste, lorsqu'on observe perpendiculairement au champ, par la biréfringence magnétique [**810, 811**]; mais il est beaucoup trop faible pour jouer un rôle dans l'interprétation de la polarisation rotatoire magnétique. *Il n'en est probablement pas de même de l'orientation dans le champ des molécules para-*

magnétiques, ou contenant un atome paramagnétique, qui possèdent, en dehors même du champ, un moment magnétique. Il est d'ailleurs à remarquer que la théorie de Voigt et la théorie moléculaire n'expliquent pas, sans hypothèses supplémentaires, l'existence de rotations négatives, qui sont justement liées à l'existence du paramagnétisme (§§ 209 et 215) : si ces théories nous donnent une représentation assez satisfaisante des phénomènes ordinaires de rotation magnétique positive et de leur dispersion (§§ 221 à 224), il semble bien que la théorie des phénomènes présentés par les corps à atomes paramagnétiques doive nécessairement faire intervenir l'orientation de ces atomes dans le champ (cf. § 225).

III. *DISPERSION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE*

221. Dispersion des corps transparents. — Dès ses premières observations, Faraday constata, par l'examen des couleurs qu'on obtient entre nicols en lumière blanche, que la *rotation magnétique croît à mesure que la longueur d'onde décroît, c'est-à-dire à mesure que l'on se déplace dans le spectre du rouge vers le violet.* Puis Ed. Becquerel reconnut qu'il est possible de compenser en lumière blanche la rotation magnétique dans le flint par la rotation naturelle d'une solution de sucre, et en déduisit que la *rotation varie en raison inverse du carré de la longueur d'onde.* Les mesures plus précises de Verdet [**812**], confirmées par les travaux ultérieurs [**813** à **815**], établirent qu'il ne s'agissait là que d'une loi approchée, et que, en réalité, *la rotation croît toujours plus vite que* $1/\lambda^2$, comme d'ailleurs la rotation naturelle; H. Becquerel [**779**] pour les solutions salines, et Siertsema [**763**] pour les gaz réussirent, dans un grand nombre de cas, à représenter correctement la rotation magnétique par des formules empiriques du type :

$$\rho = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}. \qquad (1)$$

Pour les corps diamagnétiques, c'est en général le premier terme, en $1/\lambda^2$, qui est prépondérant; pour les corps paramagnétiques, il arrive souvent au contraire, d'après Becquerel, que le terme en $1/\lambda^4$ soit prépondérant. De même, Ingersoll [**816**] déduit de ses mesures dans l'infra-rouge que la rotation varie sensiblement comme $1/\lambda^2$ pour les corps positifs, comme $1/\lambda^3$ ou $1/\lambda^5$ pour les corps négatifs.

De mesures sur l'*essence de térébenthine*, Wiedemann [**817**] avait cru pouvoir déduire que la dispersion rotatoire magnétique des corps naturellement actifs est la même que leur dispersion rotatoire naturelle, autrement dit que, pour un corps donné, le rapport ρ/α de la rotation magnétique ρ à la rotation naturelle α est indépendant de la longueur d'onde. Les me-

sures de Wiedemann étaient évidemment assez grossières : Disch [**818**], qui réalisa des mesures plus précises, constata des écarts, qu'il essaya d'expliquer par la présence d'impuretés actives; Darmois [**768**], ayant opéré sur des corps purs (*pinènes*, *hydrure de pinène*, *limonène*), constata dans tous les cas que la loi de proportionnalité est tout à fait inexacte : certains corps, comme le *pinène* β et le *camphre*, présentent une dispersion naturelle anormale, avec maximum du pouvoir rotatoire et inversion dans l'ultra-violet, tandis que leur dispersion magnétique reste normale. Des conclusions analogues ont été obtenues depuis Darmois par tous les auteurs [**819, 820, 791**] qui ont étudié avec soin les deux dispersions : *tout le monde est d'accord aujourd'hui pour penser que la loi de Wiedemann n'a aucune espèce de signification*. Signalons toutefois, sans pouvoir en donner une interprétation, que le quartz, dont la rotation magnétique a été mesurée dans un intervalle étendu de longueurs d'onde, paraît la vérifier à peu près [**821, 822**].

La dispersion rotatoire naturelle varie dans d'assez larges limites d'un corps à l'autre, même pour des corps à dispersion normale, et la valeur du rapport de dispersion relatif à deux longueurs d'onde données, par exemple du rapport $\alpha_{436}/\alpha_{546}$, peut servir à caractériser une espèce chimique (§ 144). Il n'en est pratiquement pas de même du rapport de dispersion magnétique ρ_{436}/ρ_{546}, qui varie peu d'un corps à l'autre : c'est ainsi que Lowry [**823**] a trouvé, pour un très grand nombre de corps de la série grasse (y compris le *tartrate d'éthyle*, dont la rotation naturelle est anormale), des valeurs de ce rapport toutes comprises entre 1,63 et 1,64; les corps aromatiques donnent des valeurs un peu plus élevées, la valeur maximum obtenue étant 1,73. On n'oubliera pas, pour juger combien ces nombres sont peu différents les uns des autres, quelles difficultés on rencontre lorsqu'on veut mesurer un rapport de dispersion à moins de 1/200 près (§ 134).

222. Formules de dispersion. — Nous venons de signaler la formule empirique (1) par laquelle Becquerel et Siertsema ont représenté leurs mesures : les développements de la théorie ont naturellement conduit à la remplacer par des formules dont les coefficients ont une signification physique et font en particulier intervenir la longueur d'onde d'absorption λ_0 (§ 141). Drude a d'abord proposé, en se basant sur une théorie dite des courants moléculaires (cf. § 225), une formule assez analogue aux formules de dispersion rotatoire naturelle :

$$\rho = n\left(\frac{a}{\lambda^2} + \frac{b}{\lambda^2 - \lambda_0^2}\right). \qquad (2)$$

Nous verrons, dans le paragraphe suivant, pour quelle raison cette formule n'est en général pas acceptable.

La théorie de Voigt (§ 219) et les théories qui en dérivent conduisent à des formules qui ne diffèrent jamais beaucoup de la formule de Becquerel :

$$\rho = -\frac{1}{2c^2}\frac{e}{m}\lambda\frac{dn}{d\lambda}. \qquad (3)$$

Si, en particulier, on admet que l'indice est donné par une expression de la forme :

$$n^2 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

on obtient pour la dispersion rotatoire magnétique la formule :

$$\rho = \frac{1}{n}\left[\frac{B}{\lambda^2} + \frac{C\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}\right]. \qquad (4)$$

La longueur d'onde d'absorption λ_0 est généralement située assez loin dans l'ultra-violet, et, tant qu'on reste dans le spectre visible, le rapport λ_0^2/λ^2 est assez faible. Il en résulte que les expressions (2) et (4) peuvent pratiquement être réduites aux deux premiers termes de leurs développements en série, c'est-à-dire à des formules du type empirique (1), et qu'elles représentent aussi bien l'une que l'autre les résultats expérimentaux : on en verra des exemples numériques dans l'édition allemande du livre de Drude **[3]** ou dans un mémoire de Stoyanoff **[765]**.

Mais il n'en est plus de même lorsque le domaine spectral étudié est suffisamment étendu, et surtout lorsque des mesures dans l'ultra-violet permettent de se rapprocher de la longueur d'onde propre λ_0. De nombreuses études **[764, 765, 824 à 829*bis*]**, ayant porté sur un certain nombre de corps diamagnétiques transparents, ont montré que la rotation est bien, comme l'indique la formule de Becquerel, proportionnelle à $\lambda\, dn/d\lambda$, et que les valeurs de la constante de Verdet peuvent être bien représentées, soit par la formule (4), soit par les formules assez voisines qu'on obtient en introduisant le terme de Lorentz (§ 112), ou en tenant compte de l'anisotropie moléculaire (§ 220). Il ne faut d'ailleurs pas oublier que, comme pour les formules de dispersion naturelle (§ 135), *on peut assez largement modifier les coefficients sans modifier de façon appréciable la courbe que donne la formule*; l'accord entre la courbe théorique et la courbe expérimentale ne constitue une vérification réellement intéressante de la théorie que si les coefficients ont pu être calculés *a priori*, à partir des mesures d'indices de réfraction, ou tout au moins si les longueurs d'onde propres λ_0 ont même valeur dans les formules de dispersion de réfraction et de dispersion rotatoire magnétique.

Nous donnerons comme exemple quelques-unes des formules proposées

[**824, 827, 829**] pour représenter la dispersion rotatoire magnétique de l'eau (λ est exprimé en microns, ρ en millionièmes de radian) :

$$\rho = \frac{1}{n}\left[\frac{-0{,}671}{\lambda^2} + \frac{2{,}21\ \lambda^2}{(\lambda^2 - \overline{0{,}127^2})^2}\right]$$ Ingersoll (1906) Mesures de 0µ,589 à 1µ,3.

$$\rho = \frac{1}{n}\left[\frac{0{,}7012}{\lambda^2} + \frac{0{,}9499\ \lambda^2}{(\lambda^2 - \overline{0{,}1375^2})^2}\right]$$ Richardson (1916) de 0µ,589 à 0µ,303

$$\rho = \frac{1}{n}\frac{1{,}61567\ \lambda^2}{(\lambda^2 - \overline{0{,}1192^2})^2}$$ Stephens et Evans (1927) de 0µ,589 à 0µ,239

La valeur de λ_0 déduite par Flatow de ses mesures d'indice est $\lambda_0 = 0\mu{,}1260$ [**830**].

223. Dispersion rotatoire magnétique au voisinage des raies d'absorption. — Remarquons d'abord que les constantes B et C des formules du type (4) sont nécessairement positives, tant du moins que l'absorption est produite par la résonance d'électrons à charge négative : il y a là une différence essentielle avec les formules de dispersion rotatoire naturelle, qui peuvent contenir des termes positifs et des termes négatifs. Elle a pour conséquence qu'il ne peut pas exister, pour les corps diamagnétiques positifs, d'anomalies de dispersion rotatoire magnétique correspondant aux anomalies de dispersion rotatoire naturelle de l'acide tartrique ou du tartrate d'éthyle (§§ 147 à 154), et aussi qu'il n'existe pratiquement pas de dispersion rotatoire magnétique complexe, au sens donné à ce mot par Lowry (§ 148) : la théorie confirme ainsi les résultats expérimentaux en ce qui concerne l'inexistence de la loi de Wiedemann (§ 221).

Les seules anomalies de dispersion que puissent présenter les corps diamagnétiques positifs sont celles qui sont localisées au voisinage des longueurs d'onde propres λ_0. Elles proviennent des variations considérables de l'expression $1/(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2$: lorsque λ s'approche de λ_0, par valeurs inférieures ou par valeurs supérieures, ce terme prend des valeurs positives très grandes. *La rotation magnétique présente des anomalies positives des deux côtés de la bande d'absorption* : il y a là une différence importante avec la rotation naturelle, qui présente des anomalies de sens contraires de part et d'autre de la bande. C'est d'ailleurs la reconnaissance expérimentale de l'existence de ces anomalies de même sens des deux côtés d'une bande d'absorption qui a nécessité l'abandon des formules de dispersion du type (2).

L'expérience a été faite pour la première fois par Macaluso et Corbino [**831**] en étudiant la lumière blanche qui a traversé une flamme de sodium placée entre les pôles d'un électroaimant : les nicols étant croisés, l'excitation du champ fait réapparaître une brillante lumière jaune, que le spec-

troscope montre être formée de bandes étroites disposées symétriquement par rapport aux raies D; ces bandes lumineuses correspondent à des radiations pour lesquelles les rotations sont de 90°, 270°,... et l'on établit facilement, en suivant leur déplacement lorsqu'on tourne l'analyseur, que les rotations sont de même sens des deux côtés des raies D. Wood [**832**] a pu étudier le phénomène de façon plus précise en remplaçant la flamme sodée par de la vapeur de sodium contenue dans un tube d'acier et en examinant la lumière transmise avec un grand réseau concave : il a pu, en chauffant suffisamment le tube pour avoir une vapeur assez dense, observer jusqu'à huit raies brillantes de chaque côté, ce qui correspond, pour la raie intérieure, à une rotation de 1350°. La mesure micrométrique de la position des raies brillantes fournit les valeurs des longueurs d'onde pour lesquelles les rotations sont 90°, 270°, 450°,... et permet de tracer la courbe de dispersion rotatoire; la figure 243 reproduit l'une des courbes de dis-

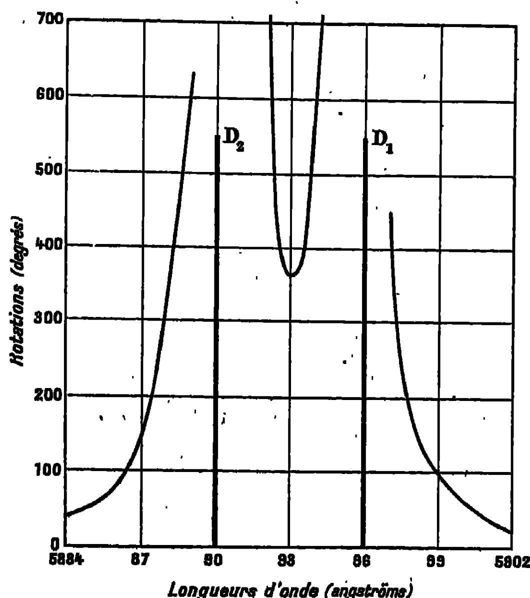


Fig. 243.

persion obtenues; elle est assez correctement représentée par une formule du type (4), comportant deux termes relatifs aux deux raies D_1 ($\lambda_1 = 5896$ Å) et D_2 ($\lambda_2 = 5890$ Å) :

$$\rho = \frac{Q_1 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_1^2)^2} + \frac{Q_2 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_2^2)^2}.$$

Le spectre d'absorption de la vapeur de sodium contient un très grand nombre de raies : Wood a montré qu'un certain nombre d'entre elles pos-

sèdent la même propriété que les raies D, et réapparaissent entre nicols croisés, comme dans l'expérience de Macaluso et Corbino, lorsqu'on soumet au champ magnétique la vapeur contenue dans le tube d'acier et traversée par un faisceau de lumière blanche. Le spectre de raies brillantes obtenu dans ces conditions, qu'on appelle le *spectre de rotation magnétique*, est composé de plus de deux cents raies dans le rouge et d'environ cent trente dans le bleu-vert. Une étude approfondie en a été faite par Wood et Hackett [**833**] : elle a montré que *les rotations, positives pour certaines raies, sont négatives pour d'autres.*

La rotation magnétique des vapeurs au voisinage des raies d'absorption ou le spectre de rotation magnétique ont également été observés pour le potassium [**834**], le lithium [**835**], le brome [**836**] et l'iode [**837**], pour l'hydrogène au voisinage de la raie $H\alpha$ [**838**], pour le mercure au voisinage de la raie 2536 [**839**], pour différentes raies du néon [**839*bis***] : nous renverrons aux mémoires pour la description de ces phénomènes, très importants au point de vue de l'étude de la structure et du mécanisme d'émission ou d'absorption des raies spectrales.

224. Rotation magnétique à l'intérieur d'une bande d'absorption. — Les formules du type (4) ne sont valables que lorsque la longueur d'onde λ est suffisamment éloignée de la longueur d'onde propre λ_0; à l'intérieur même de la raie d'absorption, il faut les compléter par des termes d'amortissement. On trouvera dans les Mémoires de Voigt [**840**] et de Natanson [**841**] les formules que l'on obtient ainsi; nous nous contenterons ici d'une représentation géométrique. Le phénomène de Zeeman dédouble la bande d'absorption en deux composantes $a'b'$ et $a''b''$ polarisées circulairement en sens inverses, auxquelles correspondent, d'après les lois connues, deux courbes de dispersion des indices n'' et n' ayant la forme et la position qu'indique la figure 244. On voit immédiatement sur cette figure que la différence $n'' - n'$, positive en dehors de l'intervalle des deux composantes, est négative dans cet intervalle : *la rotation magnétique, positive à l'extérieur du doublet de Zeeman, est négative entre ses deux composantes.*

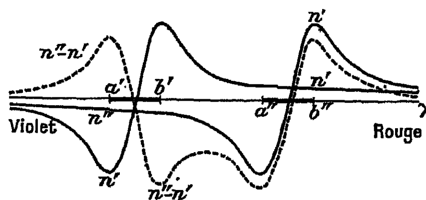


Fig. 244.

Ce phénomène a été effectivement observé par Zeeman sur la vapeur

de sodium [842]. Il emploie une flamme sodée, avec un dispositif analogue à celui de Macaluso et Corbino; mais la fente du spectroscope est placée avant le nicol analyseur, et est couverte par un biprisme de quartz analogue à un compensateur de Senarmont, qui produit des rotations croissantes suivant la longueur de la fente; il y a extinction pour chaque radiation au point de la fente où la rotation du biprisme compense exactement celle de la flamme. En l'absence du champ, l'ensemble de ces points forme, dans un spectre très dispersé, une série de bandes noires, perpendiculaires à la fente, correspondant aux rotations 0°, 180°,...; l'établissement du champ les déplace au voisinage des raies D, et la nouvelle forme des franges noires dessine la courbe de dispersion rotatoire. La figure 245 reproduit les apparences obte-

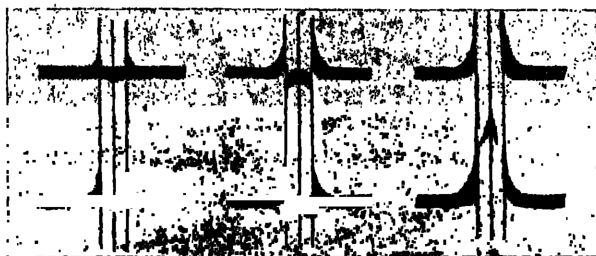


Fig. 245.

nues pour l'une des raies D pour un champ de 15 000 gauss et des quantités variées de sodium dans la flamme : on voit que la courbe de dispersion rotatoire a exactement la forme prévue par la théorie.

Les mêmes phénomènes ont été observés par J. Becquerel [843], à l'aide d'un dispositif analogue, dans l'étude de la dispersion rotatoire magnétique de cristaux de *xénotime* et de *tysonite* au voisinage de leurs bandes d'absorption. En opérant à la température de l'air liquide, ces bandes sont assez fines pour que les composantes que donne l'effet Zeeman soient séparées, et l'on a encore observé, en général, des rotations de même sens des deux côtés du doublet, de sens inverse du précédent entre les composantes; il existe des bandes pour lesquelles l'effet Zeeman est de sens inverse au sens habituel, et pour lesquelles les rotations sont aussi de sens inverses, c'est-à-dire négatives à l'extérieur du doublet, positives entre ses composantes. Les grandeurs des rotations obtenues sont d'ailleurs d'accord avec les valeurs théoriques que fournissent les formules de Voigt.

En répétant les mesures aux températures que permet d'atteindre l'emploi de l'hydrogène liquide, ce qui accroît encore la finesse des bandes, J. Becquerel et Kamerlingh Onnes [844] ont reconnu que certaines bandes, jusqu'alors considérées comme simples, étaient en réalité formées par la juxtaposition de deux bandes, l'une à effet positif et l'autre à effet néga-

tif : quoique chacune des composantes se comporte conformément à la théorie de Voigt, on observe à la température de l'air liquide des rotations opposées de part et d'autre de la bande complexe. D'autre part, il arrive pour certaines bandes que l'une des deux composantes correspondant à l'une des vibrations circulaires a une intensité beaucoup plus faible que l'autre : l'une des deux courbes de la figure 244 a alors des ordonnées beaucoup moins grandes que l'autre, et les rotations peuvent être de sens opposés de part et d'autre de la bande d'absorption. Ainsi peuvent être interprétées les divergences apparentes entre la théorie de Voigt et les expériences sur les minéraux faites à la température ordinaire, tant par Becquerel que par du Bois et Elias [**845, 846**].

225. Dispersion rotatoire magnétique des solutions contenant un atome paramagnétique. — Les recherches que nous venons de résumer semblent avoir établi définitivement que la rotation magnétique est liée au phénomène de Zeeman et que sa dispersion est correctement représentée par la théorie de Voigt : en tous cas, ce résultat n'est pas douteux pour les cristaux des terres rares et pour les vapeurs dont les raies d'absorption étroites présentent nettement le phénomène de Zeeman.

Nous avons déjà fait remarquer, à propos du sens de la rotation dans les corps transparents (§ 220), que la théorie de Voigt est insuffisante dans les cas où interviennent des atomes paramagnétiques : l'étude de la dispersion rotatoire conduit à la même conclusion. C'est ainsi que l'oxygène, qui est paramagnétique et positif, présente une dispersion tout à fait anormale, puisque, lorsque la longueur d'onde diminue, la rotation croît moins vite que $1/\lambda^2$: on peut penser que cette anomalie est due à la superposition d'un effet négatif et d'un effet positif (cf. § 143), ou bien qu'elle est liée à l'existence de l'absorption sélective de l'oxygène dans le rouge. Pour les sels de métaux magnétiques, la dispersion est au contraire en général très forte, puisque, d'après H. Becquerel, le terme prépondérant des formules empiriques est le terme en $1/\lambda^4$ (§ 221); mais ces sels sont en général colorés et la forte dispersion est due, sans doute, à la proximité de la bande d'absorption.

La dispersion rotatoire magnétique d'un certain nombre de sels colorés a été étudiée par Cotton [**847**]. Les mesures n'ont pas pu être étendues à l'intérieur de la bande d'absorption, à cause de la nécessité d'avoir une solution assez concentrée pour que la rotation magnétique soit appréciable, et le dichroïsme circulaire (§ 139) n'a pas pu être observé : mais il n'est pas douteux, en particulier pour la solution de *chlorure de cobalt*, que la rotation magnétique présente des anomalies de sens opposés des deux côtés de la bande d'absorption. Des courbes de dispersion rotatoire magnétique au voisinage d'une bande d'absorption, analogues à celles qui correspondent à l'effet Cotton dans la dispersion rotatoire

naturelle (fig. 187, § 138), ont également été observées par Siertsema [**848**] sur le *ferricyanure de potassium* (corps négatif), par Wood [**849**] et par Elias [**850**] sur des sels de terres rares en solution ou à l'état fondu (1).

Plus récemment, les mesures de Cotton ont été reprises par Roberts [**851**] sur les sels des atomes paramagnétiques de *fer*, de *cobalt* et de *nickel* : la rotation d'une solution de sel de cobalt est représentée, comparativement à celle de l'eau distillée, par la figure 246; la courbe inférieure repré-

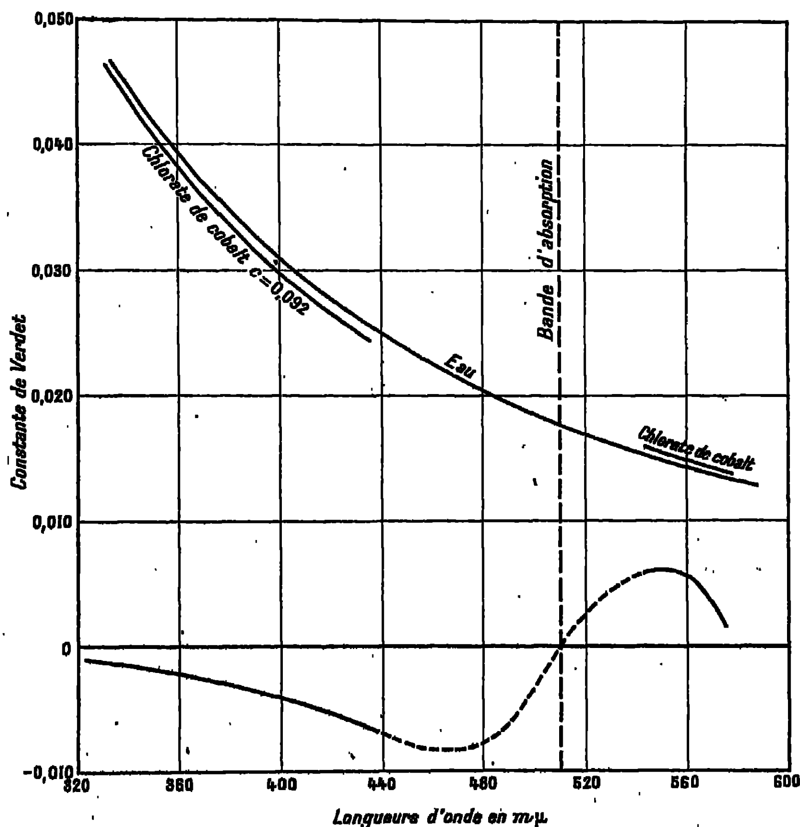


Fig. 246.

sente la rotation qu'on en déduit pour le sel seul; elle est positive du côté rouge, négative du côté violet de la bande d'absorption. Roberts montre que cette dernière rotation est bien représentée par une formule d'un type analogue au type (2) du paragraphe 222 : *la dispersion rotatoire magnétique*

(1) Nous ne citons pas ici un travail de Schmauss [*Ann. der Phys.*, 8 (1902), p. 842 et 10 (1903), p. 853] parce que ses résultats ont été reconnus inexacts par Bates [*Ann. der Phys.*, 12 (1903), p. 1080 et 1091].

de l'ion Co *ne doit donc pas être interprétée par la théorie de Voigt, mais par la théorie des courants moléculaires de Drude.*

L'atome paramagnétique possède un moment magnétique permanent dû au mouvement de ses électrons sur leurs orbites; *il doit donc s'orienter dans le champ, dans la mesure du moins où cette orientation n'est pas détruite par l'agitation thermique,* et les modifications des orbites électroniques auxquelles est liée la rotation magnétique sont dues à la superposition des deux causes, effet Zeeman et orientation de l'atome paramagnétique. Ladenburg [**852**] a montré que la théorie ainsi construite permet de retrouver les caractéristiques principales des rotations liées au paramagnétisme : possibilité de rotations négatives loin des bandes d'absorption (§ 209), variation de la rotation magnétique inversement proportionnelle à la température absolue (§ 215), rotations de sens inverses des deux côtés de la bande d'absorption. Il suffit d'autre part d'une légère modification à la formule de Ladenburg pour représenter convenablement la dispersion anormale de l'oxygène [**852** *bis*].

Nous savons d'ailleurs aujourd'hui que les bandes d'absorption larges sont d'un type différent de celui des raies étroites : tandis que le phénomène de Zeeman représente l'action essentielle du champ magnétique sur ces dernières, il n'en est peut-être pas de même pour les premières, et il n'est pas impossible qu'il leur corresponde un type de dispersion magnétique différent de celui de Voigt, et analogue au type de dispersion naturelle qui caractérise l'effet Cotton (§ 138). C'est, en effet, ce qu'ont observé récemment divers auteurs [**853, 853** *bis*] pour certains corps organiques : la figure 247

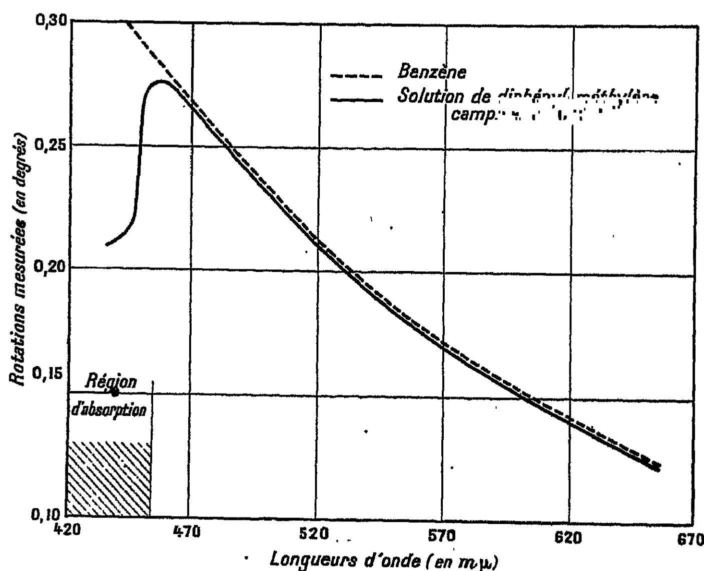


Fig. 247.

reproduit la courbe obtenue par Pfleiderer pour la dispersion rotatoire magnétique d'une solution benzénique de *diphényl-méthylène-camphre*, comparativement à la courbe de rotation du dissolvant; on voit que l'existence d'une anomalie liée à l'absorption n'y est pas douteuse. Une confirmation des mesures de Pfleiderer serait d'ailleurs extrêmement importante [**854, 855**], parce qu'elles fournissent un résultat assez inattendu en donnant des rotations négatives dans les régions de transparence pour des substances qui ne contiennent pas d'atome paramagnétique.

Toutes les recherches que nous avons signalées dans ce paragraphe sont malheureusement incomplètes, soit qu'elles ne s'étendent pas des deux côtés de la bande d'absorption, soit qu'elles ne pénètrent pas à l'intérieur de cette bande, soit qu'on n'ait pas pu mettre en évidence le dichroïsme circulaire. La solution des problèmes qu'elles posent ne peut guère être attendue que de la réalisation de champs magnétiques plus intenses, qui permettra de faire les mesures sous des épaisseurs plus faibles pour des radiations plus absorbées.

226. Propriétés magnéto-optiques des métaux ferromagnétiques. — Nous avons déjà signalé (§ 211] que les couches très minces de *fer*, de *nickel* et de *cobalt* obtenues par dépôt électrolytique, par évaporation et condensation dans le vide, ou par projection cathodique, présentent une *rotation positive, proportionnelle à l'intensité d'aimantation* [**749, 750**], et correspondant à des valeurs très élevées de la rotation par unité de longueur. Pour les trois métaux, la dispersion rotatoire est anormale : elle va en croissant du violet au rouge [**856**] et, pour le fer, d'après des mesures d'Ingersoll [**857**], elle passe par un maximum dans l'infra-rouge pour $\lambda = 1\mu,5$.

D'autre part, Righi [**858**] a montré que ces couches métalliques présentent le *dichroïsme circulaire* (§ 139) : la lumière transmise n'est plus polarisée rectilignement, mais est constituée par une vibration elliptique de même sens que le courant magnétisant (*ellipticité positive*). Les deux vibrations circulaires inverses qui composent la lumière incidente se propagent dans le métal ferromagnétique avec des vitesses différentes et y sont inégalement absorbées. Les mesures faites par divers auteurs [**859** à **862** *ter*] sont souvent discordantes : Cau [**862** *bis*] a montré qu'il faut en chercher la raison, d'une part dans le fait que nombre des lames étudiées étaient partiellement ou même complètement oxydées, d'autre part dans l'influence des réflexions multiples à l'intérieur de la lame métallique et de la lame de verre qui la supporte. En ayant soin d'opérer sur du fer réellement métallique et en faisant les corrections nécessaires pour tenir compte des réflexions, il a montré que la rotation et l'ellipticité sont toutes deux proportionnelles à l'épaisseur, leurs valeurs, pour la raie verte du mercure et un champ de 10.000 gauss, étant respectivement 120′ et 90′ par 1/10 de micron; il en

résulte que le fer présente, pour les deux vibrations circulaires inverses, des indices de réfraction et d'extinction différents (§ 139), les différences étant, dans les conditions indiquées :

$$\nu'' - \nu' = 0{,}062, \qquad \varkappa'' - \varkappa' = 0{,}043.$$

Au phénomène de polarisation rotatoire magnétique dans les métaux ferromagnétiques doit être rattaché le **phénomène de Kerr** [**863**], qui se rapporte à la réflexion de la lumière sur un miroir aimanté. L'étude quantitative de ce phénomène, découvert par Kerr en 1876, est extrêmement difficile, à cause du rôle important joué par l'état de la surface. Il peut être observé quelle que soit la direction de l'aimantation par rapport à la surface réfléchissante : mais la plupart des travaux se rapportent à un miroir dans lequel l'aimantation est normale à la surface (*aimantation polaire*) : c'est ce que l'on obtient par exemple lorsqu'on prend comme surface réfléchissante la surface terminale plate d'une des pièces polaires d'un électro-aimant.

Si l'on opère sous l'incidence normale (fig. 248), avec une vibration incidente rectiligne et un analyseur à pénombre ordinaire, on observe que l'*établissement du champ magnétique produit une rotation en sens inverse du courant magnétisant*, c'est-à-dire ce que nous avons appelé une *rotation négative*. La rotation est proportionnelle à l'intensité d'aimantation [**864, 865**]; sa valeur maximum est de l'ordre de 20 minutes pour le fer et le cobalt,

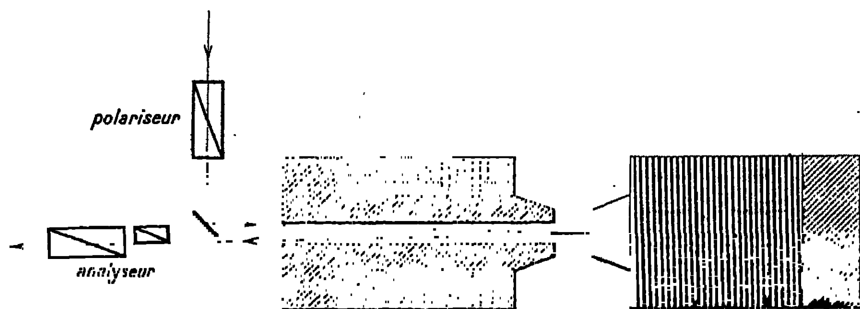


Fig. 248.

de 8 minutes pour le nickel. Elle existe également, quoique plus faible, pour un certain nombre d'alliages et de composés du fer, tels que la magnétite $Fe^3 O^4$ [**866, 867**]; on a, dans certains cas, observé, avec ces composés, des rotations positives. La dispersion, toujours anormale, est assez variable d'un corps à l'autre : pour le *cobalt*, la rotation présente un minimum dans le vert; pour le *nickel*, un minimum dans le bleu; pour le *fer*, elle croît régulièrement du violet au rouge, et présente un maximum dans l'infra-rouge pour $\lambda = 1\mu$ [**868**].

Si, au lieu d'un analyseur ordinaire, on prend un analyseur elliptique, on constate, en outre, que *la vibration réfléchie est elliptique* : son sens est en général le sens inverse du courant magnétisant (*ellipticité négative*); pour l'aimantation à saturation, l'angle φ, dont la tangente mesure le rapport des axes (§ 88), est de l'ordre de 15 minutes pour le fer, 5 minutes pour le cobalt, 2 minutes pour le nickel. Il est d'ailleurs probable que l'ellipticité est d'autant plus grande que la surface est plus altérée : avec des lames ionoplastiques de fer, dont la surface est meilleure que celle des lames de fer massif, Cau [**862** *bis*] n'observe que des ellipticités de l'ordre de 4′ pour 10.000 gauss, avec des rotations d'environ 15′. Au point de vue dispersion, la valeur absolue de l'ellipticité semble passer par un maximum dans le vert pour le *fer*, tandis que pour le *cobalt* elle décroît régulièrement du violet au rouge; pour le *nickel*, l'ellipticité, négative du violet au jaune, s'annule et devient positive dans le rouge [**861, 869, 870**].

Nous nous bornerons à ces quelques indications et nous renverrons aux traités spéciaux [**3, 20, 28**] pour la description des rotations et des ellipticités observées sur la lumière réfléchie, soit sous une incidence oblique, avec une vibration incidente située dans le plan d'incidence ou perpendiculaire à ce plan, soit pour une aimantation parallèle à la surface [**749, 858, 868**]. Nous renverrons également à ces traités pour l'étude théorique des phénomènes [**871** à **877**]. Nous ferons simplement remarquer que le phénomène de Kerr apparaît théoriquement comme une conséquence naturelle de la forte rotation magnétique des métaux ferromagnétiques : les indices de réfraction et d'extinction étant notablement différents pour les deux vibrations circulaires en lesquelles on peut décomposer une vibration rectiligne incidente, la perte de phase à la réflexion doit être différente pour ces deux composantes, ce qui entraîne la rotation de la vibration réfléchie (§ 102), et les pouvoirs réflecteurs doivent aussi être différents, ce qui entraîne son ellipticité (§ 139). En étudiant par réflexion les mêmes lames ionoplastiques déjà étudiées par transmission, Cau [**862** *bis*] a effectivement trouvé que les valeurs de la rotation et de l'ellipticité peuvent être correctement calculées à partir des différences d'indices données plus haut, par les formules classiques de la réflexion métallique : l'écart entre les nombres calculés et les nombres observés ne dépasse pas 1′ pour les rotations, 2′ pour les ellipticités.

227. Polarisation rotatoire magnétique des ondes hertziennes. — L'atmosphère terrestre est soumise dans sa totalité au champ magnétique terrestre, et une vibration lumineuse qui s'y propage doit subir une rotation magnétique : la possibilité de ce phénomène a été signalée par H. Becquerel [**878**], qui a montré comment il pouvait intervenir dans les obser-

vations de la lumière polarisée diffusée par le ciel. Les rotations du plan de polarisation ainsi prévues sont d'ailleurs fort petites.

La possibilité de rotations plus importantes a été récemment signalée pour les ondes hertziennes, de fréquence beaucoup plus faible que les ondes lumineuses [**879, 880, 880** *bis*]. Les électrons dont le mouvement intervient dans les équations de propagation ne sont plus alors les électrons intra-moléculaires, dont la période propre est beaucoup trop courte pour qu'ils puissent donner un terme important dans les équations de propagation de l'onde hertzienne, mais les électrons libres qui existent certainement dans les couches supérieures de l'atmosphère. Un tel corpuscule de charge e et de vitesse v décrit sous l'influence du champ H un cercle dont le plan est normal au champ et dont le rayon est $m\,v/e$ H; la fréquence de ce mouvement est $\nu_0 = He/2\pi m$. Pour un électron ($e/m = 1{,}8.10^7$ u. é. m) dans le champ terrestre (H = 0,5 gauss), on a $\nu_0 = 1{,}4.10^6$, ce qui correspond à une longueur d'onde propre $\lambda_0 = 214$ m. Il doit donc y avoir, pour les ondes de cette longueur, une sorte de résonance, qui augmente considérablement l'énergie absorbée dans la propagation. Les mesures faites sur la propagation des ondes employées en télégraphie sans fil montrent, en effet, que la portée passe par un minimum très accentué, surtout la nuit, pour des fréquences de cet ordre.

Le sens de rotation de l'électron autour du champ magnétique terrestre est un sens parfaitement déterminé : la résonance dont nous venons de parler ne peut donc s'établir que pour une seule des deux vibrations circulaires en lesquelles on peut décomposer la vibration électromagnétique et, pour les longueurs d'onde voisines de 200 m, les couches ionisées de l'atmosphère présentent des indices nettement différents pour les deux vibrations circulaires. Le fait important est qu'il en résulte une différence dans la loi de variation des indices à mesure qu'on s'élève dans l'atmosphère et que l'ionisation croît : il se produit, comme dans l'expérience de Fresnel (§ 103), une séparation des deux rayons circulaires inverses dont les courbures sont différentes. En développant les calculs, on trouve par exemple que, pour des ondes de longueur d'onde un peu supérieure à λ_0, l'un des rayons s'échappe toujours de l'atmosphère, tandis que l'autre est renvoyé vers le sol par la couche conductrice (fig. 249).

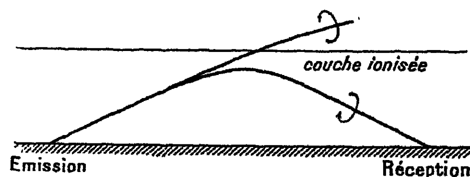


Fig. 249.

On sait que l'on explique la grande portée des ondes courtes en admettant

que les rayons reçus sont uniquement ceux qui ont été ainsi renvoyés vers le sol : on doit donc s'attendre à ce que les ondes courtes, à la réception, soient polarisées circulairement : c'est bien approximativement ce que l'on observe [**880** *ter*].

Lorsqu'on les reçoit sur une antenne placée en un point A au voisinage du sol (fig. 250), l'effet que l'on observe est dû à l'action simultanée de la

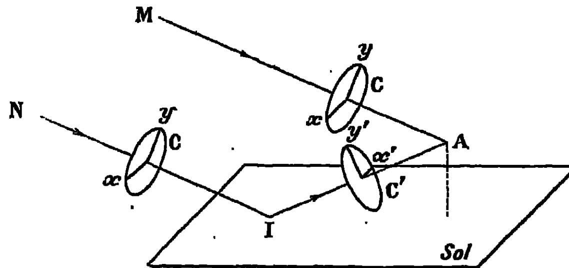


Fig. 250.

vibration circulaire C apportée par le rayon direct M A et de la vibration circulaire inverse C′ apportée par le rayon N I A qui s'est réfléchi en I sur le sol. Si le point A est situé au voisinage immédiat du sol, qui se comporte pour les ondes hertziennes comme un conducteur parfait, les deux composantes horizontales Ox et Ox' sont en opposition de phase et s'annulent, de sorte que le champ électrique résultant n'a pas de composante horizontale. Si, au contraire, le point A est à une certaine hauteur au-dessus du sol, il y existe une différence de phase φ entre les composantes Ox et Ox', et leur interférence fournit, dans la vibration résultante, une composante horizontale perpendiculaire au plan de propagation N I A. Aux variations de la distance qui sépare la station d'émission de la station de réception correspondent des variations de l'angle d'incidence i et de la différence de phase φ, qui se traduisent, puisque φ est en somme la différence de phase entre deux vibrations circulaires inverses, par une rotation du plan de vibration (§ 102).

Cette théorie semble expliquer correctement [**881**] les résultats expérimentaux obtenus de nuit par Pickard [**882**] en recevant les ondes sur une antenne courte, orientable en tous sens, placée au sommet d'une tour en bois de 7 mètres : il a effectivement observé une composante horizontale du champ électrique, perpendiculaire au plan de propagation, faible pour les ondes de longueur d'onde supérieures à 300 mètres, plus forte que la composante verticale pour les ondes courtes : ce résultat est bien d'accord avec l'idée théorique que ce n'est qu'au voisinage de $\lambda_0 = 214$ m que la biréfringence circulaire magnétique devient assez forte pour séparer les deux rayons polarisés circulairement en sens inverses, et entraîner l'existence,

dans le champ électrique de l'onde reçue, d'une composante située en dehors du plan de propagation.

Il reste encore bien des particularités que la théorie n'est pas actuellement en état d'expliquer; ce sont, entre autres, l'absence de champ horizontal pendant le jour et l'indépendance des résultats obtenus par rapport à l'angle du plan de propagation et du méridien magnétique. Il n'en semble pas moins dès maintenant certain que la polarisation rotatoire magnétique provoquée par le champ terrestre joue un rôle important dans les phénomènes si curieux de la propagation des ondes courtes de la Télégraphie sans fil.



BIBLIOGRAPHIE

Abréviations employées dans la désignation des principaux périodiques.

Ann. Chim. Phys.	Annales de Chimie et de Physique.
Ann. de Chim.	Annales de Chimie.
Ann. de Phys.	Annales de Physique.
Ann. der Phys.	Annalen der Physik (Vierte Folge).
Ann. Ec. Norm.	Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure.
Arch. Néerl.	Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles.
Arch. Sc. Phys. Nat.	Archives des Sciences physiques et naturelles.
Astroph. Journ	Astrophysical Journal.
Ber.	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Berl. Ber.	Sitzungsberichte der preussischen Akademie der Wissenschaften.
Bull. Bur. Stand.	Bulletin of the Bureau of Standards.
Bull. Soc. Chim.	Bulletin de la Société Chimique de France.
Bull. Soc. fr. Minér.	Bulletin de la Société française de Minéralogie.
Bull. Soc. fr. Phys.	Bulletin de la Société française de Physique.
Centralbl. f. Miner.	Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie.
Chem. News.	Chemical News and Journal of Industrial Science.
Chem. Zeitg.	Chemiker Zeitung.
C. R.	Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences.
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta.
Int. Sug. Journ	International Sugar Journal.
Jahrb. f. Miner.	Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie.
Journ. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
Journ. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society.
Journ. Chim. phys.	Journal de Chimie Physique.
Journ. de Phys.	Journal de Physique.
Journ. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute.
Journ. Ind. Eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry.
Journ. Opt. Soc. Amer.	Journal of the Optical Society of America and Review of scientific Instruments.
Journ. phys. Chem.	Journal of the Physical Chemistry.
Journ. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie.
Journ. Russ. Phys. Chem. Ges.	Journal de la Société Physico-chimique Russe.
Journ. Sc. Inst.	Journal of scientific Instruments.
Journ. Wash. Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences.
Lieb. Ann.	Liebig's Annalen der Chemie.

Mém. Inst	Mémoires de la Première classe de l'Institut de France.
Mém. Acad. Sc	Mémoires de l'Académie des Sciences.
Nuov. Cim.	Nuovo Cimento.
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal of Science.
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Phys. Rev.	Physical Review.
Phys. Zeits.	Physikalische Zeitschrift.
Pogg. Ann	Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie.
Proc. Amst.	Proceedings Royal Academy Amsterdam.
Proc. Edinb.	Proceedings of the Royal Society (Edinburgh).
Proc. Phys. Soc. London.	Proceedings of the Physical Society (London).
Proc. Roy. Soc	Proceedings of the Royal Society (London).
Rec. Trav. Chim. P. B	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. Gén. Sc	Revue Générale des Sciences.
Rev. Opt	Revue d'Optique théorique et expérimentale.
Sc. Pap. Bur. Stand	Scientific Papers of the Bureau of Standards.
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society.
Verh. Deutsch. Phys. Ges.	Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft.
Versl. Amst.	Verslagen der Koninklijk Akademie van Wetenschappen (Amsterdam).
Wied. Ann	Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie.
Wien. Ber	Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien; mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Abteilung II *a*.
Zeits. f. Inst.	Zeitschrift für Instrumentenkunde.
Zeits. f. Krist.	Zeitschrift für Kristallographie.
Zeits. f. Phys.	Zeitschrift für Physik.
Zeits. f. phys. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre.
Zeits. f. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie.
Zeits. f. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie.
Zeits. V. Zuckerind	Zeitschrift des Vereins der deutschen Zucker-Industrie.

Ouvrages généraux.

[1] Mascart (E.). *Traité d'Optique*, 3 vol. (Gauthier-Villars, Paris, 1893.)
[2] Chwolson (O.-D.). *Traité de Physique*, t. II, fasc. 4. (Hermann, Paris, 1909.)
[3] Drude (P.). *Précis d'Optique*, 2 vol. (trad. franç., Gauthier-Villars, Paris, 1911.)
[4] Wood (R.-W.). *Optique physique*, 2 vol. (Gauthier-Villars, Paris, 1914.)
[5] Bouasse (H.). *Optique cristalline*, 2 vol. (Delagrave, Paris, 1925.)
[6] Ollivier (H.). *Cours de Physique générale*, t. III. (Hermann, Paris, 1923.)
[6bis] Schulz (H.). *Handbuch der Experimentalphysik*, t. XVIII, *Polarisation des Lichtes*.

Ouvrages spéciaux.

[7] Landolt (H.). *Das Optische Drehungsvermögen.* (Vieweg, Braunschweig, 1898.)
[8] Schulz (H.) et Gleichen (A.). *Die Polarisationsapparate und ihre Verwendung* (Enke, Stuttgart, 1919.)
[9] Bureau of Standards (Washington). Circulaire n° 44, Polarimetry (2e édit. 1918).
[10] Pasteur (L.). *Œuvres*, t. I. *Dissymétrie moléculaire.* (Masson, Paris, 1922.)
[11] Bischoff (C. A.) et Walden (P.). *Handbuch der Stereochemie.* (Bechhold, Frankfurt a. M. 1894.)
[12] Werner (A.). *Lehrbuch der Stereochemie.* (Iéna, 1904.)
[13] Walden (P.). *Optische Umkehrerscheinungen.* (Vieweg, Braunschweig, 1919.)
[14] Jaeger (F.-M.). *Le principe de symétrie et ses applications.* (Trad. franç., Gauthier-Villars, Paris, 1924.)
[15] Freundler (P.). *La Stéréochimie.* (Collection Scientia, Gauthier-Villars, Paris, 1899.)
[16] Grossmann (H.) et Wreschner (M.). *Die anomale Rotationsdispersion.* (Enke, Stuttgart, 1921.)
[17] Browne (C. A.). *Handbook of Sugar analysis.*
[18] Kling (A.). *Méthodes actuelles d'expertises.* Article *Saccharimétrie*, par M. Gelin. (Dunod, Paris, 1922.)
[19] Pockels (K.). *Lehrbuch der Kristalloptik.* (Teubner, Leipzig, 1906.)
[20] Voigt (W.). *Magneto und Elektrooptik.* (Teubner, Leipzig, 1908.)

Articles exposant l'ensemble d'une question.

[21] Walden (P.). *Ber.* **38** (1905), p. 345. Ueber das Drehungsvermögen aktive Körper.
[22] Darmois (E.), *Rev. gén. Sc.*, **33** (1922), p. 670 et 710. La dispersion rotatoire naturelle.
[23] Darmois (E.). *Journ. de Phys.*, **6** (1925), p. 232. Dissymétrie moléculaire et activité optique.
[24] Pope (Sir W.). *Premier Conseil de Chimie* (1922), p. 141. La configuration moléculaire et l'activité optique.
[25] Lowry (T. M.). *Premier Conseil de Chimie* (1922), p. 176. Relation entre le pouvoir rotatoire et la longueur d'onde.
[26] Lowry (T. M.). *Journ. Chim. Phys.*, **23** (1926), p. 565. La dispersion rotatoire optique.
[27] Friedel (G.). *Ann. de Phys.*, **18** (1922), p. 273. Les états mésomorphes de la matière.
[28] Lorentz (H. A.). *Encyklopädie der math. Wissenschaften*, t. V 3, p. 199. Theorie der magnetooptischen Phänomene.

CHAPITRE I

Notions générales sur la polarisation de la lumière

[29] Malus. *Bull. Soc. Philom.*, **1** (1809), p. 266; *Mém. d'Arcueil*, **1** (1808), p. 113.
[30] Norremberg. Voir Bertin. *Ann. Chim. Phys.*, **69** (1863), p. 87.

[31] Brewster (D.). *Phil. Trans.* (1815), p. 125.
[32] Fresnel (A). *Œuvres compl.*, **1**, p. 441-799.
[33] Rood (O. N.). *Silliman Journ.*, **50** (1870), p. 1.
[34] Lord Rayleigh. *Proc. Roy. Soc.*, **41** (1887), p. 275.
[35] Conroy (J.). *Phil. Trans.*, **180** A (1889), p. 245.
[36] Murphy (D. W.). *Wied. Ann.*, **57** (1896), p. 593.
[37] Schulz (H.). *Zeits. f. Inst.*, **31** (1911), p. 180.
[38] Erasme Bartholin. *Experimenta crystalli Islandici disdiaclastici*, Hafniæ, 1670.
[39] Huygens. *Traité de la Lumière*, Leyden, 1690.
[40] Malus. *Théorie de la double réfraction.* Paris, 1810.
[41] Herapath (W. B.). *Phil. Mag.*, **3** (1852), p. 161 et **4** (1852), p. 186.
[42] Zimmern (A.), *C. R.*, **182** (1926), p. 1082. — Zimmern (A.) et Coutin (M.), *C. R.*, **182** (1926), p. 1214.
[43] Bovis (P.), *C. R.*, **184** (1927), p. 1237.
[44] Arago. *Mém. Inst.*, **12** (1811), I p. 93; *Œuvres compl.*, **10**, p. 36.
[45] Biot. *Mém. Inst.*, **13** (1812), p. I 218; *Bull. Soc. Philom.* (1815), p. 190; *Ann. Chim. Phys.*, **4** (1817), p. 90; *Mém. Acad. Sc.*, **2** (1817), p. 41.
[46] Wiener (O.). *Wied Ann.*, **40** (1890), p. 203.
[47] Arago et Fresnel. *Ann. Chim. Phys.*, **10** (1819), p. 288.

CHAPITRE II

Les prismes polariseurs

[48] Nicol (W.). *Edinb. New Phil. Journ.*, **6** (1828), p. 83; **16** (1834), p. 372; *Pogg. Ann.*, **29** (1833), p. 182.
[48bis] Spassky (M.). *Pogg. Ann.*, **44** (1838), p. 168.
[49] Hasert (B.). *Pogg. Ann.*, **113** (1861), p. 188.
[50] Foucault (L.). *C. R.*, **45** (1857), p. 238.
[51] Tissot (C.) et Pellin (F.). *Journ. de Phys.*, **7** (1909), p. 296.
[52] Becher (S.). *Ann. der Phys.*, **47** (1915), p. 285.
[53] Berek (M.). *Centralbl. f. Miner.*, **19** (1919), pp. 218, 247 et 275.
[54] Ehringhaus (A.). *Centralbl. f. Miner.* (1921), pp. 54 et 252.
[55] Hartnack et Prazmowski. *Ann. Chim. Phys.*, **7** (1866), p. 181.
[55bis] Nicol (W.). *Edinb. New Phil. Journ.*, **27** (1839), p. 332; *Pogg. Ann.*, **49** (1840), p. 238.
[55ter] Radicke (G.). *Pogg. Ann.*, **50** (1840), p. 25.
[56] Thompson (S. P.). *Phil. Mag.*, **21** (1886), p. 478.
[57] Jamin. *C. R.*, **68** (1869), p. 221.
[58] Bertrand (E.). *C. R.*, **99** (1884), p. 538; *Repert. der Phys.*, **21** (1885), p. 149.
[59] Feussner (K.). *Zeits. f. Inst.*, **4** (1884), p. 41.
[60] Stöber (F.). *Zeits. f. Krist.*, **61** (1925), p. 299.
[61] Brace (D.). *Phil. Mag.*, **5** (1903), p. 161.
[62] Lippich (F.). *Wien. Ber.*, **85** (1882), p. 268.
[63] Bruhat (G.) et Hanot (Mlle M.). *Journ. de Phys.*, **3** (1922), p. 46.
[64] Groosmuller (J. Th.). *Zeits. f. Instr.*, **46** (1926), p. 563.
[65] Landolt (H.) *Das Optische Drehungsvermögen*, 1re édition (1879).
[66] Thompson (S. P.). *Phil. Mag.*, **12** (1881), p. 349.
[67] Glan (P.). *Repert. für Exper. Phys.*, **16** (1880), p. 570.

[68] Glazebrook (R. T.). *Phil. Mag.*, **15** (1883), p. 352.
[69] Ahrens (C. D.). Voir Schröder (H.). *Zeits. f. Inst.*, **6** (1886), p. 310; Thompson (S. P.). *Phil. Mag.*, **21** (1886), p. 476.
[70] Berek (M.). *Verh. Deutsch. Phys. Ges.*, **21** (1919), p. 338.
[71] Lippich (F.). *Wien. Ber.*, **91** (1885), p. 1059.
[72] Bénard (H.). *Bull. de la Direction des Recherches et Inventions*, **1** (1920,) p. 229.
[73] Schulz (H.). *Zeits. f. Inst.*, **38** (1918), p. 69; **39** (1919), pp. 154 et 350; **40** (1920), p. 180; **41** (1921), pp. 118 et 144; *D. Opt. Wochenschr.*, **7** (1921), p. 818; **8** (1922), p. 755; *Zeits. f. Techn. Phys.*, **3** (1922), p. 49.
[74] Cotton (A.) et Descamps (R.). *C. R.*, **182** (1926), p. 22; Descamps (R.). *Rev. Opt.*, **5** (1926), p. 481.
[75] Dove (H. W.). *Pogg. Ann.*, **122** (1864), pp. 18 et 456.
[76] Schütz (W.). *Zeits. f. Phys.*, **32** (1925), p. 502; Schulz (H.). *Zeits. f. Phys.*, **33** (1925), p. 183.
[77] Grosse (W.). *Inaug. Dissert. Kiel*, (1886).
[78] Schulz (H.). *Zeits. f. Inst.*, **44** (1924), p. 453.
[79] Dove (H. W.). *Pogg. Ann.*, **114** (1861), p. 169.
[80] Rochon (A.). *Journ. de Phys.*, **53** (1801), p. 192.
[81] de Senarmont. *Ann. Chim. Phys.*, **50** (1857), p. 480.
[82] Wollaston (W. H.). *Phil. Trans.*, 1820, p. 126.
[83] Ahrens (C. D.). *Phil. Mag.*, **19** (1885), p. 69.

CHAPITRE III

Détermination de l'orientation d'une vibration rectiligne

[84] Lippich (F.). *Wien. Ber.*, **85** (1882), p. 268.
[85] Bruhat (G.) et Hanot (Mlle M.). *Journ. de Phys.*, **3** (1922), p. 46.
[86] de Senarmont (H.). *Ann. Chim. Phys.*, **28** (1850), p. 279.
[87] Wild (H.). *Ann. Chim. Phys.*, **3** (1864), p. 501; *Pogg. Ann.*, **122** (1864), p. 626.
[88] Danjon (A.). *Rev. Opt.*, **5** (1926), p. 55.
[88bis] Santon (L.). *Rev. Opt.*, **7** (1928), p. 487.
[89] Chaumont (L.). *Thèse*, Paris, 1914; *Ann. de Phys.*, **4** (1915), p. 61; **5** (1916), p. 17.
[90] Heele (H.) d'après Gumlich (E.). *Zeits. f. Inst.*, **16** (1896), p. 269.
[91] Pellin (Ph.). *Journ. de Phys.*, **2** (1903), p. 436.
[92] Lippich (F.). *Wien. Ber.*, **105** (1896), p. 317.
[93] Lummer (O.). *Zeits. f. Instr.*, **16** (1896), p. 209.
[94] Jellett. *Rep. Brit. Assoc.*, **29** (1860), p. 13.
[95] Cornu (A). *Bull. Soc. Chim.*, **14** (1870), p. 140.
[96] Lippich (F.). *Wien. Ber.*, **91** (1885), p. 1059.
[97] Schönrock (O.). *Zeits. V. Zuckerind.*, **58** (1908), p. 111.
[98] Bates (F.). *Bull. Bur. Stand.*, **5** (1908), p. 193.
[99] Schulz (H.). *Verh. Deutsch. Phys. Ges.*, **21** (1919), p. 227.
[100] Brace (D. B.), *Phil. Mag.*, **5** (1903), p. 161.
[101] Soleil. *C. R.*, **20** (1845), p. 1805; **24** (1847), p. 973; **26** (1848), p. 162.
[102] Glan (P.). *Wied. Ann.*, **43** (1891), p. 441.
[103] Nakamura (S.). *Centralbl. f. Miner.*, 1905, p. 267.
[104] Poynting (J. H.). *Phil. Mag.*, **10** (1880), p. 18.

[105] Lord RAYLEIGH. *Phil. Trans.*, **176** (1885), p. 343.
[106] DARMOIS (E.). *Thèse.* Paris, 1911; *Ann. Chim. Phys.*, **22** (1911), pp. 247 et 495.
[107] MACÉ DE LÉPINAY (J.). *Journ. de Phys.*, **9** (1900), p. 585.
[108] POYNTING (J. H.). *Rep. Brit. Ass.*, (1899), p. 662.
[109] MILNE (J. R.). *Proc. Edinb.*, **26** (1906), p. 522.
[110] WRIGHT (F. E.). *Journ. Wash. Acad.*, **4** (1914), p. 309.
[111] LUMMER (O.). *Zeits. f. Inst.*, **15** (1895), p. 293.
[112] LAURENT. *Journ. de Phys.*, **3** (1874), p. 183; *C. R.*, **78** (1874), p.349.
[113] GAYON (U.). *Journ. de Phys.*, **8** (1879), p. 164.
[114] LIPPICH (F.). *Wien. Ber.*, **99** (1890), p. 695; *Zeits. f. Inst.*, **12** (1892), p. 333.

CHAPITRE IV

LES APPAREILS DE MESURE DES ROTATIONS

[115] CHAUMONT (L.). *Thèse.* Paris, 1914, p. 63; *Ann. de Phys.*, **4** (1915), p. 124
[116] SCHULZ (H.). *Phys. Zeits.*, **21** (1920), p. 33.
[117] BIOT. *C. R.*, **11** (1840), p. 413; *Ann. Chim. Phys.*, **74** (1840), p. 401.
[118] MITSCHERLICH. *Lehrb. d. Chem.*, 4e édit. (1844), t. 1., p. 361.
[119] SOLEIL (H.). *C. R.*, **20** (1845), p. 1805.
[120] WILD (H.). *Pogg. Ann.*, **122** (1864), p. 626.
[121] LAURENT. *C. R.*, **78** (1874), p. 349; *Journ. de Phys.*, **3** (1874), p. 183.
[122] LANDOLT (H.). *Ber.*, **28** (1895), p. 3102.
[123] SOLEIL (H.). *C. R.*, **21** (1845), p. 426.
[124] MARTENS (F.). *Zeits. f. Inst.*, **20** (1900), p. 82.
[125] SOLEIL (H.) et DUBOSCQ (J.). *C. R.*, **31** (1850), p. 248.
[126] STAMMER. *Zeits. V. Zuckerind.*, **37** (1887), p. 474.
[127] SCHÖNROCK (O.). *Zeits V. Zuckerind.*, **54** (1904), p. 521; *Ann. der Phys.*, **14** (1904), p. 406.
[128] SOLEIL (H.). *C. R.*, **24** (1847), p. 973; **26** (1848), p. 162.
[129] PRAZMOWSKI. *C. R.*, **76** (1873), p. 1212.
[130] BATES (F.). *Bull. Bur. Stand.*, **4** (1908), p. 461.
[130bis] MARTENS (F. F.). *Zeits. f. Inst.*, **18** (1898), p. 335. BIOT (A.), *Ann. Soc. Scient. Bruxelles*, **44** (1924), p. 43.
[131] PELLET (H.). *Zeits. V. Zuckerind.*, **41** (1891), 338.
[132] ABDERHALDEN (E.). *Münchener Medizinische Wochenschrift*, **59** (1912), p. 1939.
[133] BLUNK (G.). *Chem. Zeitg.*, **47** (1923), p. 642.
[134] DONAU (J.). *Monatsh. f. Chem.*, **29** (1908), p. 333.
[135] FISCHER (E.). *Berl. Ber.*, **1908**, p. 552; *Ber.*, **44** (1911), p. 129.
[136] BOISSIER (H.). *Rev. Opt.*, **2** (1923), p. 107.
[137] LOWRY (T. M.), *Trans. Faraday Soc.*, **3** (1907), p. 119.
[138] PEARCE (J. N.). *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **37** (1915), p. 147.
[139] BRUHAT (G.). *Thèse.* Paris, 1914, p. 120; *Ann. de Phys.*, **3** (1915), pp. 232, 417.
[140] ABDERHALDEN (E.). *Zeits. f. physiol. Chem.*, **84** (1913), p. 300.
[141] PAUL (Th.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **91** (1916), p. 745.
[141bis] PATTERSON (T. S.). *Journ. Chem. Soc.* (1927), p. 1717.

CHAPITRE V

Mesures de dispersion rotatoire

142] Biot. *Mém. Acad. Sc.*, **2** (1817), p. 41.
143] Biot. *C. R.*, **2** (1836), p. 542.
144] Biot. *Mém. Acad. Sc.*, **15** (1838), p. 93.
145] Biot. *Ann. Chim. Phys.*, **59** (1860), p. 206.
146] Fizeau (H.) et Foucault (L.). *C. R.*, **21** (1845), p. 1155.
147] Broch. *Dove's Repert. der Physik*, **7** (1846), p. 113; *Ann. Chim. Phys.*, **34** (1852), p. 119.
148] Wiedemann (G.), *Pogg. Ann.*, **82** (1851), p. 215.
149] Arndtsen (A.). *Ann. Chim. Phys.*, **54** (1858), p. 403.
150] Stefan (J.). *Wien. Ber.*, **50** (1864), p. 88.
151] von Lang (V.). *Pogg. Ann.*, **156** (1875), p. 422.
152] Lippich (F.). *Wien. Ber.*, **85** (1882), p. 307.
153] Maisel (S.). *Journ. Russ. Phys. chem. Ges.*, sect. phys., **42** (1910), p. 277.
154] Lommel (E.). *Wied. Ann.*, **36** (1889), p. 731.
155] Wiedemann (G.). *Lehre von der Elektrizität*, **3** (1883), p. 914.
156] Fleisch (E. v.). *Repert. der Phys.*, **21** (1885), p. 323.
157] Glan (P.). *Wied Ann.*, **43** (1891), p. 441.
158] Brace (D. B.). *Phil. Mag.*, **5** (1903), p. 161.
159] Lippich (F.). *Wien. Ber.*, **91** (1885), p. 1070.
160] Seyffart (J.). *Wied. Ann.*, **41** (1890), p. 113.
161] Lowry (T. M.). *Proc. Roy. Soc.*, **81 A** (1908), p. 472; *Phil. Trans.*, **212 A** (1913), p. 261.
62] Elias (G. J.) et du Bois (H.). *Zeits. f. Inst.*, **31** (1911), p. 79.
63] Leiss (C.). *Zeits. f. Instr.*, **35** (1915), p. 55.
64] Bruhat (G.). *Ann. de Phys.*, **13** (1920), p. 25; *Recherches et Inventions*, **6** (1924-1925), p. 874.
64bis] Ewald (W.) et Schulz (H.). *Zeits. f. techn. Phys.*, **8** (1927), p. 321.
65] Longchambon (L.). *Bull. Union des Physiciens*, **19** (1925), p. 97.
66] Pellin (Ph.) et Broca (A.). *Journ. de Phys.*, **8** (1899), p. 314.
67] Bloch (E.). *Journ. de Phys.*, **7** (1917), p. 145.
68] Bruhat (G.). *Journ. de Phys.*, **2** (1921), p. 115.
69] Cornu (A.). *Journ. de Phys.*, **2** (1883), p. 53.
70] Leiss (C.). *Zeits. f. Inst.*, **41** (1921), p. 246.
71] van Cittert (P. H.). *Rev. Opt.*, **2** (1923), p. 57.
72] van C ttert (P. H.), *Rev. Opt.*, **5** (1926), p. 393.
73] El'as (G. J.). *Zeits. f. Inst.*, **31** (1911), p. 137.
73bis] Bencowitz (L.). *Journ. phys. Chem.*, **32** (1928), p. 1163.
74] Bates (F. J.). *Ann. der Phys.*, **12** (1903), p. 1080; **13** (1904), p. 856.
75] Lippich (F.). *Wien. Ber.*, **99** (1890), p. 695; *Zeits. f. Inst.*, **12** (1892), p. 333.
76] Schönrcck (O.). *Zeits. V. Zuckerind.*, Techn. Teil, **57** (1907), p. 217.
77] Bruhat (G.). *Thèse*, Paris, 1914, p. 25; *Ann. de Phys.*, **3** (1915), p. 257.
78] Schulz (H.). *Zeits. f. Inst.*, **45** (1925), p. 393.
79] Landolt (H.). *Berl. Ber* (1894), p. 923; *Ber.*, **27** (1894), p. 2872.
80] Schulz (H.). *Zeits. f. Inst.*, **45** (1925), p. 468.
81] Perkin (W. H.). *Journ. Chem. Soc.*, **89** (1906), p. 608.

[182] Lowry (T.M.). *Proc. Roy. Soc.*, **81** A (1908), p. 472; *Chem. News*, **99** (1909) p. 1;
[183] Lowry (T. M.). *Phil. Trans.*, **212** A (1913), p. 261.
[184] Manley (J. J.). *Phil. Mag.*, **45** (1923), p. 336.
[185] Landolt (H.). *Zeits. f. Inst.*, **4** (1884), p. 390.
[186] Sève (P.). *Bull. Union des Physiciens*, **13** (1919), p. 103.
[187] Fales (H. A.) et Morrel (J. C.). *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **43** (1921), p. 162
[188] du Bois (H.). *Zeits. f. Inst.*, **12** (1892), p. 165.
[189] Gumlich (E.). *Zeits. f. Inst.*, **16** (1896), p. 111.
[190] Gouy. *Ann. Chim. Phys.*, **18** (1879), p. 5.
[191] Beckmann (E.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **57** (1907), p. 641; *Phys. Zeits.*, **1**
(1912), p. 986.
[192] Caldwell (R. J.) et Whymper (R.). *Proc. Roy. Soc.*, **81** A (1908), p. 112
[193] Dufour (A.). *Le Radium*, **5** (1908), p. 294.
[194] Landolt (H.). *Ber.*, **27** (1894), p. 2885.
[195] Zöllner (F.). *Pogg. Ann.*, **142** (1871), p. 88.
[196] Ebert (H.). *Wied. Ann.*, **34** (1888), p. 39.
[197] Schönrock (O.). *Zeits. f. Inst.*, **17** (1897), p. 178.
[198] Bates (F.). *Bull. Bur. Stand.*, **2** (1906), p. 239.
[199] Wood (R. W.). *Phys. Zeits.*, **15** (1914), p. 382.
[200] Nutting (P. G.). *Bull. Bur. Stand.*, **2** (1906), p. 249.
[201] Cotton (A.). *Bull. Soc. fr. de Phys.*, **8** (1927), p. 14 s.
[202] George (H.). *C. R.*, **170** (1920), p. 458.
[203] Darmois (E.) et Leblanc (M.), *Société Internationale des Électriciens*
4 (1914), p. 385.
[204] Sève (P.). *Journ. de Phys.*, **1** (1920), p. 166.
[205] Fabry (Ch.). *Rev. Opt.*, **1** (1922), p. 424.
[206] Hunter (H.). *Journ. Chem. Soc.*, **125** (1924), p. 1401.
[207] Lowry (T. M.), *Phil. Mag.*, **18** (1909), p. 320.
[208] Lowry (T. M.) et Abram (H. H.). *Trans. Faraday Soc.*, **10** (1914), p. 103.
[209] Sand (H. J. S.). *Proc. Phys. Soc. London*, **26** (1914), p. 127; **28** (1915-1916),
p. 94.
[210] Bates (F.). *Sc. Pap. Bur. Stand.*, **16** (1920), p. 45; *Phil. Mag.*, **39** (1920),
p. 353.
[211] Soret (J. L.) et Sarasin (E.). *C. R.*, **95** (1882), p. 636; *Arch. Sc. Phys. Nat.*,
54 (1875), p. 253; **8** (1882), pp. 5, 97 et 201.
[212] Guye (C. E.). *C. R.*, **108** (1889), p. 348.
[213] Darmois (E.). *Thèse Paris* (1911), p. 18; *Ann. Chim. Phys.*, **22** (1911),
pp. 247 et 495.
[213bis] Lowry (T. M.) et Vernon (M. A.). *Proc. Roy. Soc.*, **119** A (1928), p. 706.
[214] Nutting (P. G.). *Phys. Rev.*, **17** (1903), p. 1.
[215] Duclaux (J.) et Jeantet (P.). *Journ. de Phys.*, **7** (1926), p. 200.
[216] Pflüger (A.). *Phys. Zeits.*, **5** (1904), p. 215.
[217] Ribaud (G.). *Thèse Paris* (1919), p. 43; *Ann. de Phys.*, **12** (1919), p. 107.
[218] Bruhat (G.) et Pauthenier (M.). *Rev. Opt.*, **6** (1927), p. 163.
[219] Duclaux (J.) et Jeantet (P.). *Journ. de Phys.*, **2** (1921), p. 156.
[220] Bruhat (G.). *Thèse Paris* (1914), p. 14; *Ann. de Phys.*, **3** (1915), p. 246.
[221] Cotton (A.) et Descamps (R.). *C. R.*, **182** (1926), p. 22; Descamps (R.). *Rev. Opt.*, **5** (1926), p. 481.
[222] Leiss (C.). *Zeits. f. Inst.*, **41** (1921), p. 248; *Zeits. f. Phys.*, **9** (1922), p. 203;
21 (1924), p. 60; **44** (1927), p. 133.

[223] Schoof (E.). *Zeits. f. Inst.*, **42** (1922), p. 82.
[224] Beatty (R. T.). *Journ. Sc. Inst.*, **1** (1923), p. 33.
[225] Gaillard (G.). *C. R.*, **138** (1904), p. 853.
[225[1]] Kenyon (J.). *Nature*, **117** (1926), p. 304.
[225[2]] Perucca (E.). *Rend. Lincei*, **7** (1928), p. 733.
[225[3]] Todesco (G.). *Nuov. Cim.*, **5** (1928), p. 376.
[225[4]] Halban (H. v.). *Nature*, **119** (1927), p. 86.
[225[5]] Mayrhofer (K.). *Dissert. Wurzburg*, 1924.
[226] de La Provostaye (F.) et Desains (P.). *Ann. Chim. Phys.*, **27** (1849), p. 232; **30** (1850), p. 267.
[227] Desains (P.). *C. R.*, **62** (1866), p. 1277; **84** (1877), p. 1056.
[228] Hussel (A.). *Wied. Ann.*, **43** (1891), p. 498.
[229] Carvallo (E.). *Ann. Chim. Phys.*, **26** (1892), p. 113.
[230] Moreau (G.). *Ann. Chim. Phys.*, **30** (1893), p. 433.
[231] Dongier (R.). *Ann. Chim. Phys.*, **14** (1898), p. 331; *Journ. de Phys.*, **7** (1898), p. 637.
[232] Ingersoll (L. R.). *Phys. Rev.*, **9** (1917), p. 257.
[233] Ingersoll (L. R.). *Phil. Mag.*, **11** (1906), p. 45; *Phys. Rev.*, **23** (1906), p. 489.
[234] Meyer (U.). *Ann. der Phys.*, **30** (1909), p. 607.
[235] Pfund (A. H.). *Astroph. Journ.*, **24** (1906), p. 19.
[236] Försterling (K.) et Fréedericksz (V.). *Ann. der Phys.*, **40** (1913), p. 201.
[237] Ingersoll (L. R.). *Phil. Mag.*, **18** (1909), p. 74.

CHAPITRE VI.

Mesures de dichroïsme circulaire

[238] Cotton (A.) et Mouton (H.). *Ann. Chim. Phys.*, **20** (1910), p. 275; Cotton (A.). *Ann. Chim. Phys.*, **22** (1911), p. 428.
[239] Chaumont (L.). *C. R.*, **154** (1912), p. 271; *Ann. de Phys.*, **4** (1915), p. 61; **5** (1916), p. 17.
[239bis] Rabinovitch. *C. R.*, **186** (1928), p. 1432.
[240] Dongier (R.). *C. R.*, **122** (1896), p. 306; *Ann. Chim. Phys.*, **14** (1898), p. 475.
[241] de Senarmont (H.). *Ann. Chim. Phys.*, **73** (1840), p. 337.
[242] Cotton (A.). *C. R.*, **120** (1895), pp. 989 et 1044; *Ann. Chim. Phys.*, **8** (1896), p. 347.
[243] Bruhat (G.). *Ann. de Phys.*, **3** (1915), p. 232.
[244] Tuckerman (L. B. jr). *University of Nebraska Studies*, t. **9** (1909), p. 157.
[245] Chauvin. *Journ. de Phys.*, **9** (1890), p. 5.
[246] Brace (D. B.). *Phys. Rev.*, **18** (1904), p. 70; **19** (1904), p. 218.
[247] Cotton (A.). *Journ. de Phys.*, **7** (1898), p. 84.
[248] Fresnel (A.). *Ann. Chim. Phys.*, **28** (1825), p. 147.
[249] Longchambon (L.). *Bull. Soc. fr. Phys.*, **5** (1924), p. 15 s.
[250] Sève (P.). *Bull. Soc. Minér.*, **43** (1920), p. 9; *Journ. de Phys.*, **1** (1920), p. 161.
[251] Tool (A. Q.). *Phys. Rev.*, **31** (1910), p. 1.
[252] Skinner (C. A.). *Journ. Franklin Inst.*, **196** (1923), p. 721; *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **10** (1925), p. 491.

[253] Chaumont (L.). *C. R.*, **156** (1913), p. 1604; *Ann. de Phys.*, **4** (1915), p. 61; **5** (1916), p. 17.

CHAPITRE VII

Polarisation rotatoire naturelle en lumière monochromatique

[254] Arago. *Mém. Inst.*, **12** (1811) I, p. 93.
[255] Biot. *Mém. Inst.*, **13** (1812) I, p. 218.
[256] Gümlich (E.). *Zeits. f. Inst.*, **16** (1896), p. 97.
[257] Schönrock (O.). *Zeits. f. Inst.*, **30** (1910), p. 185.
[258] Lowry (T. M.). *Phil. Trans.*, **212** A (1913), p. 264.
[259] Buisson (H.). *C. R.*, **142** (1906), p. 881.
[260] Lowry (T. M.) et Coode-Adams (W. R. C.). *Phil. Trans.*, **226** A (1926), p. 319.
[261] Biot. *Ann. Chim. Phys.*, **4** (1815), p. 90; *Mém. Acad. Sc.*, **2** (1818), p. 41.
[262] Pasteur (L.). *C. R.*, **26** (1848), p. 535; *Ann. Chim. Phys.*, **24** (1848), p. 442.
[263] Fresnel (A.). *Mém. Acad. Sc.*, **20** (1849), p. 163; *Ann. Chim. Phys.*, **28** (1825), p. 147.
[264] Meslin (G.). *C. R.*, **152** (1911), p. 1666.
[265] Cornu (A.). *C. R.*, **92** (1881), p. 1365.
[266] von Fleischl (E.). *Wien. Ber.*, **90** (1884), p. 478; *Wied. Ann.*, **24** (1885), p. 127.
[267] Babinet. *C. R.*, **4** (1837), p. 900.
[268] Cornu (A.). *Journ. de Phys.*, **1** (1882), p. 157.
[269] Meslin (G.). *C. R.*, **152** (1911), p. 1841.
[270] Dubrunfaut. *Ann. Chim. Phys.*, **18** (1846), p. 106.
[271] Fizeau (H.). *Ann. Chim. Phys.*, **2** (1864), p. 176.
[272] von Lang (V.). *Pogg. Ann.*, **156** (1875), p. 422.
[273] Joubert (J.). *Journ. de Phys.*, **8** (1879), p. 5.
[274] Gümlich (E.). *Zeits. f. Inst.*, **16** (1896), p. 97.
[275] Schönrock (O.). *Zeits. V. Zuckerind.*, **54** (1904), p. 521; *Ann. der Phys.*, **14** (1904), p. 406.
[276] Soret (J. L.) et Sarasin (E.). *C. R.*, **95** (1882), p. 635.
[277] Le Châtelier (H.). *C. R.*, **109** (1889), p. 264.
[277bis] Bates (F.) et Phelps (F. P.). *Sc. Pap. Bur. Stand.*, **22** (1927), p. 315.
[278] Soret (Ch.) et Guye (Ch. E.). *C. R.*, **115** (1892), p. 1295; **116** (1893), p. 75; *Arch. Sc. Phys. Nat.*, **29** (1893), p. 242.
[279] Panichi (U.). *Mem. Lincei*, **6** (1906), p. 38.
[280] Molby (F. A.). *Phys. Rev.*, **30** (1910), p. 273.
[281] Sohncke (L.). *Wied. Ann.*, **3** (1878), p. 529.
[282] Guye (Ch. E.). *Arch. Sc. Phys. Nat.*, **22** (1889), p. 130.
[283] Landolt (H.). *Lieb. Ann.*, **189** (1877), p. 241.
[284] Gernez (D.). *Ann. Ec. Norm.*, **1** (1864), p. 1.
[285] Molby (F. A.). *Phys. Rev.*, **30** (1910), p. 77.
[286] Biot. *Mém. Acad. Sc.*, **2** (1818), p. 114.
[287] Guye (Ph. A.) et Amaral (A. P.). *Arch. Sc. Phys. Nat.*, **33** (1895), pp. 409, et 513.
[288] Guye (Ph. A.) et Mlle Aston (E.). *C. R.*, **124** (1897), p. 194; **125** (1897) p. 819.

[289] Biot. *Mém. Acad. Sc.*, **13** (1831), p. 39.
[290] Wilhelmy (L.). *Pogg. Ann.*, **81** (1850), p. 527.
[291] Krecke (F. W.). *Arch. Néerl.*, **6** (1871), p. 354.
[292] Lucas (R.). *C. R.*, **186** (1928), p. 857.
[293] Pellat (H.). *Ann. Chim. Phys.*, **23** (1901), p. 289.
[294] Schönrock (O.). *Zeits. f. Inst.*, **20** (1900), p. 97; *Zeits. f. phys. Chem.*, **34** (1900), p. 87.
[295] Jungfleisch (E.) et Grimbert (L.). *C. R.*, **107** (1888), p. 390.
[296] Dubrunfaut. *C. R.*, **23** (1846), p. 38.
[297] Tuchschmid (C.). *Journ. prakt. Chem.*, **2** (1870), p. 235.
[298] Lippmann (E. v.). *Ber.*, **13** (1880), p. 1822.
[299] Krecke (F. W.). *Arch. Néerl.*, **7** (1872), p. 97.
[300] Schmitz (M.). *Ber.*, **10** (1877), p. 1414.
[301] Tollens (B.). *Ber.*, **10** (1877), p. 1403 et **17** (1884), p. 1757.
[302] Nasini (R.) et Villavecchia (V.). *Publ. lab. chim. centr. gabelle*, 1891, p. 47; *Rend. Lincei*, **7** (1891), p. 285; *Oesterr. Ungar. Zeits. Zuckerind. Landw.*, **21** (1892), p. 85.
[303] Caldwell (R. J.) et Whymper (R.). *Proc. Roy. Soc.*, **81** A (1908), p. 117.
[304] Worley (F. P.), *Proc. Roy. Soc.*, **88** A (1913), p. 439.
[305] Saillard (E.). *C. R.*, **160** (1915), p. 31; **165** (1917), p. 116.
[306] Aignan. *Thèse*. Paris, 1893.
[307] Bruhat (G.). *Thèse*, Paris, 1914; *Ann. de Phys.*, **3**, (1915), p. 417.
[308] Livens (G. H.). *Phil. Mag.*, **25** (1913), p. 817; **26** (1913), p. 535; **27** (1914), p. 468.
[309] Bruhat (G.). *Phil. Mag.*, **28** (1914), p. 302.
[310] Peacock (D. H.). *Journ. Chem. Soc.*, **105** (1914), p. 2782; **107** (1915), p. 1547.
[311] Oseen (C. W.). *Ann. der Phys.*, **48** (1915), p. 1.
[311¹] Gans (R.). *Zeits. f. Phys.*, **27** (1924), p. 164; *Ann. der Phys.*, **79** (1926), p. 547.
[311²] Bursian (V.) et Timorew (A.). *Zeits. f. Phys.*, **38** (1926), p. 475.
[312] Wetterfors (P.). *Zeits. f. Phys.*, **8** (1922), p. 229.
[313] Gumprich (A.). *Phys. Zeits.*, **24** (1923), p. 434.
[313bis] Palumbo (E. L.). *Ann. der Phys.*, **79** (1926), p. 533.
[314] de Mallemann (R.). *Bull. Soc. fr. Phys.*, 1927, p. 97 s.
[315] Biot. *Mém. Acad. Sc.*, **15** (1838), p. 93.
[316] Tanret (C.). *C. R.*, **120** (1895), p. 1060.
[317] Lowry (T. M.). *Deuxième Conseil de Chimie de l'Institut Solvay* (1926), p. 167.
[318] Urech (F.). *Ber.*, **16** (1883), p. 2270.
[319] Muller (P. Th.). *C. R.*, **118** (1894), p. 425.
[320] Lévy (A.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **17** (1895), p. 301.
[321] Roux (E.). *Journ. de Phys.*, **2** (1903), p. 903.
[321¹] Andrews (J. C.) et Worley (F. P.). *Journ. phys. Chem.*, **31** (1927), p. 882; **32** (1928), p. 307.
[321²] Smith (G. F.) et Lowry (T. M.). *Journ. Chem. Soc.* (1928), p. 666.
[321³] Baker (J. W.). *Journ. Chem. Soc.* (1928), pp. 1583 et 1979.
[322] Erdmann (E. O.). *Jahresber. über Fortschr. der Chem.*, 1855, p. 671; *Dissert. Berlin*, 1855.
[323] Kuhn (R.) et Jacob (P.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **113** (1924), p. 389.
[324] Colin (H.) et Chaudun (Mlle A.). *C. R.*, **184** (1927), p. 749.

CHAPITRE VIII

Activité optique et constitution de la molécule

[325] Pasteur (L.). *C. R.*, **26** (1848), p. 535; *Ann. Chim. Phys.*, **24** (1848), p. 44
[326] Jaeger (F. M.). *Zeits. f. Kryst. Miner.*, **44** (1908), p. 568.
[327] Pope (W. J.) et Peachey (S. J.). *Journ. Chem. Soc.*, **75** (1899), p. 111
[328] Duffour (A.). *C. R.*, **175** (1922), p. 109.
[329] Pasteur (L.). *C. R.*, **42** (1856), p. 1259.
[330] Jaeger (F. M.). *Proc. Amst.*, **17** (1914-1915), p. 1217 et **18** (1915-1916 p. 49.
[331] Pasteur (L.). *Ann. Chim. Phys.*, **24** (1848), p. 442.
[332] Lucas (R.). *Journ. Chim. phys.*, **22** (1925), p. 61.
[333] Minguin (J.) et Grégoire de Bollemont (E.). *C. R.*, **132** (1901), p. 157
[334] Kipping (F. S.). *Journ. Chem. Soc.*, **69** (1896), p. 931; Kipping (F. S.) e Pope (W. J.). *Journ. Chem. Soc.*, **71** (1897), pp. 973, 989.
[335] Bakhuis Roozeboom (H. W.), *Zeits. f. phys. Chem.*, **28** (1899), p. 494.
[336] Haller (A.). *C. R.*, **105** (1887), p. 227; **109** (1889), p. 187; **112** (1891 p. 143.
[337] Friedel (C.). *C. R.*, **108** (1889), p. 978; *Bull. Soc. Chim.*, **1** (1889 pp. 466, 594.
[338] Minguin (J.). *C. R.*, **124** (1897), p. 86; **130** (1900), p. 510.
[339] Delépine (M.). *Bull. Soc. Chim.*, **29** (1921), p. 656.
[340] Wallach (O.). *Lieb. Ann.*, **246** (1888), p. 231.
[341] Raoult (F. M). *Zeits. f. phys. Chem.*, **1** (1887), p. 186.
[342] Ostwald (W.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **3** (1889), p. 371.
[343] Perkin (W. H.). *Journ. Chem. Soc.*, **51** (1887), p. 362.
[344] Stewart (A. W.). *Journ. Chem. Soc.*, **91** (1907), p. 1537.
[345] Shibata (Y.). *Journ. Collège Sc. Imp. Univ. Tokyo*, **37** (1915), art. et 8; **41** (1920), art. 6.
[346] Darmois (E.). *Trans. Faraday Soc.*, **10** (1914), p. 80.
[347] Baeyer (A.). *Ber.*, **28** (1895), p. 640.
[348] Ladenburg (A.), *Lieb. Ann.*, **247** (1888), p. 81; *Ber.*, **28** (1895), p. 163
[349] Wallach (O.). *Lieb. Ann.*, **286** (1895), p. 138.
[350] Smith (Cl.). *Journ. Chem. Soc.*, **105** (1914), p. 1703.
[351] Dupont (G.) et Desalbres (L.), *C. R.*, **176** (1923), p. 1881.
[352] Anschütz (R.). *Ber.*, 18 (1885), p. 1397.
[353] Astbury (W. T.), *Proc. Roy. Soc.*, **104** (1923), p. 219.
[354] Sacchi (A.). *Rend. Acad. Napoli*, 4 (1865), p. 250.
[355] Wyrouboff (G.). *C. R.*, **102** (1886), p. 627; *Bull. Soc. Chim.*, **41** (1884) p. 210; **45** (1886), p. 52.
[356] Van't Hoff (J. H.) et Van Deventer (C.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **1** (1887) p. 165.
[357] Van't Hoff (J. H.), Goldschmidt (H.) et Jorissen (W. P.). *Zeits f. phys Chem.*, **17** (1895), pp. 49 et 505.
[358] Bakhuis Roozeboom (H. W.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **28** (1899), p. 494.
[358bis] Findlay (A.) et Campbell (A. N.). *Journ. Chem. Soc.* (1928), p. 1768.
[359] Gernez (D.). *C. R.*, **63** (1866), p. 843.

[360] Ostromisslensky (I.). *Journ. russ. phys. Chem. Ges.*, sect. chim., **42** (1910), pp. 102 et 606.
[361] Kipping (F. S.) et Pope (W. J.). *Proc. Chem. Soc.*, **14** (1898), p. 113; *Journ. Chem. Soc.*, **73** (1898), p. 606.
[362] Werner (A.). *Ber.*, **47** (1914), pp. 1955, 2171, 2179.
[363] Pasteur (L.). *C. R.*, **35** (1852), p. 176; **37** (1853), p. 162; *Ann. Chim. Phys.*, **38** (1853), p. 437.
[364] Pope (W. J.) et Peachey (S. J.). *Journ. Chem. Soc.*, **75** (1899), p. 1066.
[365] Ladenburg (A.) et ses collaborateurs. *Ber.*, **27** (1894), p. 75; **31** (1898), pp. 524, 937, 1969; **32** (1899), p. 50; **36** (1903), p. 1649; **40** (1907), p. 2279; **41** (1908), p. 966.
[366] Dutilh (H.). *Proc. Amst.*, **12** (1910), p. 393.
[367] Marckwald (W.) et Mac Kenzie (A.). *Ber.*, **32** (1899), p. 2130; **34** (1901), p. 469.
[368] Marckwald (W.) et Paul (D. M.). *Ber.*, **38** (1905), p. 810.
[369] Bredig (G.) et Fajans (K.). *Ber.*, **41** (1908), p. 752.
[370] Bredig (G.) et Fiske (P. S.). *Biochem. Zeits.*, **46** (1912), p. 7.
[371] Pasteur (L.). *C. R.*, **51** (1860), p. 298.
[372] Fischer (E.) et ses collaborateurs. *Ber.*, **27** (1894), p. 2031, 2985, 3228, 3479; **28** (1895), pp. 1429, 1508, 3034 et *Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente*, 2 volumes, Springer, Berlin, 1909 et 1922.
[373] Piutti (A.). *C. R.*, **103** (1886), p. 134.
[374] Chabrié (C.). *C. R.*, **116** (1893), p. 1410.
[375] Bruni (G.). *Gazz. Chim. ital.*, **38**, II (1908), p. 1.
[376] Dakin (H. D.). *Journ. of Physiol.*, **30** (1903), p. 253; **32** (1905), p. 199; *Proc. Chem. Soc.*, **19** (1903), p. 161.
[377] Pasteur (L.). *C. R.*, **37** (1853), p. 162.
[378] Jungfleisch (E.). *C. R.*, **75** (1872), pp. 439, 1716; **85** (1877), p. 805.
[379] Walden (P.). *Ber.*, **31** (1898), p. 1416.
[380] Gadamer (J.). *Archiv. der Pharmazie*, **239** (1901), p. 294.
[381] Le Bel (J. A.). *C. R.*, **87** (1878), p. 213; *Bull. Soc. Chim.*, **31** (1879), p. 104.
[382] Kékulé (A.). *Lieb. Ann.*, **130** (1864), p. 23.
[383] Walden (P.). *Ber.*, **26** (1893), p. 210; **28** (1895), p. 1287.
[384] Lowry (T. M.). *Deuxième Conseil de Chimie*, p. 135.
[385] Walden (P.). *Ber.*, **29** (1896), p. 133; **30** (1897), pp. 2795, 3146; **32** (1899), pp. 1833, 1855, etc.
[385bis] Kuhn (R.) et ses collaborateurs. *Ber.*, **58** (1925), p. 919; **59** (1926), p. 2514; **61** (1928), pp. 481, 483, 504.
[386] Phillips (H.). *Journ. Chem. Soc.*, **123** (1923), p. 44.
[387] Kenyon (J.), Phillips (H.) et Turley (H. G.). *Journ. Chem. Soc.*, **127** (1925), p. 399.
[388] Mac Kenzie (A.) et Clough (G. W.). *Journ. Chem. Soc.*, **97** (1910), p. 1016.
[389] Pickard (R. H. et Kenyon (J.). *Journ. Chem. Soc.*, **99** (1911), p. 45.
[390] Biilmann (E.). *Lieb. Ann.*, **388** (1912), p. 330.
[391] Bragg (W. L.). *Proc. Roy. Soc.*, **89** A (1914), p. 486.
[392] Fischer (E.). *Ber.*, **22** (1889), p. 370; **27** (1894), p. 3230.
[393] Smirnoff (A. P.). *Helv. Chim. Acta.*, **3** (1920), p. 177.
[394] Tschugaeff (L.) et Sokoloff (W.). *Ber.*, **40** (1907), p. 3464; **42** (1909), p. 57.
[395] Weiss (R.). *Monatsh. f. Chem.*, **40** (1919), p. 391.

[396] MEYER (J.). *Chem. Zeitg.*, **28** (1904), p. 41.
[396bis] GUYE (Ph. A.) et DROUGININE (G.). *Journ. Chim. phys.*, **7** (1909), p. 97.
[397] BYK (A.). *Ber.*, **37** (1904), p. 4696; *Zeit. f. phys. Chem.*, **49** (1905), p. 641; *die Naturwissenschaften*, **13** (1925), p. 17.
[398] FREUNDLER (P.). *Bull. Soc. Chim.*, **1** (1907), p. 657.
[399] COTTON (A.). *Journ. Chim. phys.*, **7** (1909), p. 81.
[400] JAEGER (F. M.) et BERGER (G.). *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, **40** (1921), p. 153.
[400bis] ZOCHER (H.) et COPER (K.). *Berl. Ber.* (1925), p. 426; *Zeits. f. phys. Chem.*, **132** (1928), p. 313.
[401] VAN'T HOFF (J. H.). *La Chimie dans l'espace* (Rotterdam, 1874).
[402] LE BEL (J. A.). *Bull. Soc. Chim.*, **22** (1874), p. 337.
[403] POPE (W. J.) et READ (J.). *Journ. Chem. Soc.*, **105** (1914), p. 811; *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **17** (1914), p. 475.
[404] LE BEL. *C. R.*, **112** (1891), p. 724.
[405] POPE (W. J.) et PEACHEY (S. J.). *Journ. Chem. Soc.*, **75** (1899), p. 1127.
[406] MEISENHEIMER (J.) et LICHTENSTADT (L.). *Ber.*, **44** (1911), p. 356.
[407] BURROWS (G. J.) et TURNER (E. E.). *Journ. Chem. Soc.*, **119** (1921), p. 426.
[408] MEULENHOFF (J.). *Zeits. f. anorg. Chem.*, **142** (1925), p. 373.
[409] POPE (W. J.) et PEACHEY (S. J.). *Journ. Chem. Soc.*, **77** (1900), p. 1072.
[410] SMILES (S.). *Journ. Chem. Soc.*, **77** (1900), p. 1174.
[411] POPE (W. J.) et NEVILLE (A.). *Journ. Chem. Soc.*, **81** (1902), p. 1552.
[412] POPE (W. J.) et PEACHEY (S. J.), *Proc. Chem. Soc.*, **16** (1900), pp. 42 et 116.
[413] KIPPING (F. S.). *Journ. Chem. Soc.*, **91** (1907), pp. 209, 717; **93** (1908), p. 457; **95** (1909), pp. 69, 408.
[414] SIMON (L. J.). *Deuxième Supplément au Dictionnaire de Chimie de Würtz* (1901), t. 4, p. 727.
[415] PASTEUR (L.). *C. R.*, **37** (1853), p. 162.
[415¹] WEISSENBERG (K.). *Ber.*, **59** (1926), p. 1526; *Naturwiss.*, **15** (1927), p. 995; MARK (H.) et WEISSENBERG (K.). *Zeits. f. Krist.*, **65** (1927), p. 499.
[415²] REIS (A.). *Ber.*, **59** (1926), p. 1543.
[415³] HETTICH (A.) et SCHLEEDE (A.), *Zeits. f. Phys.*, **46** (1927), p. 147; SCHLEEDE (A.) et SCHNEIDER (E.). *Naturwiss.*, **15** (1927), p. 970; SCHLEEDE (A.), HETTICH (A.) et SCHNEIDER (E.). *Zeits. f. anorg. allg. Chem.*, **168** (1927), p. 313; **172** (1928), p. 121.
[415⁴] LONSDALE (K.). *Phil. Mag.*, **6** (1928), p. 433.
[415⁵] BÖESEKEN (J.) et FÉLIX (B. B. C.). *Ber.*, **61** (1928), pp. 787 et 1855.
[416] PERKIN (W. H. jr.), POPE (W. J.) et WALLACH (O.). *Journ. Chem. Soc.*, **95** (1909), p. 1789.
[417] MAQUENNE (L.). *C. R.*, **109** (1889), p. 968; *Ann. Chim. Phys.*, **22** (1891), p. 264.
[418] TANRET (C.). *C. R.*, **109** (1889), p. 908.
[419] WERNER (A.). *Ber.*, **45** (1912), p. 121; **47** (1914), pp. 1960, 3093, etc.
[420] JAEGER (F. M.). *Rec. Trav. Chim. P. B.*, **38** (1919), p. 171; *Rev. Gén. Sc.*, **30** (1919), p. 298.
[421] CRUM-BROWN. *Proc. Edinb.*, **17** (1890), p. 181.
[422] GUYE (Ph.A.). *C. R.*, **110** (1890), p. 714; **111** (1891), p. 745; **114** (1892), p. 473; **116** (1893), pp. 1133, 1378, 1451; GUYE (Ph. A.) et CHAVANNE (L.). *C. R.* **116** (1893), p. 1454.
[423] WALDEN (P.). *Zeits. f. Phys. Chem.*, **15** (1894), p. 638; **17** (1895), pp. 245, 705; **20** (1896), pp. 377, 569.

[424] FISCHER (E.) et FLATAU (E.). *Ber.*, **42** (1909), p. 2981.
[425] TSCHUGAEFF (L.). *Ber.*, **31** (1898), pp. 360 et 1775.
[426] RUPE (H.). *Trans. Faraday Soc.*, **10** (1914), p. 46.
[427] HALLER (A.). *C. R.*, **136** (1903), p. 537, 1222.
[428] HALLER (A.) et MARCH (F.). *C. R.*, **142** (1906), p. 316.
[429] HALLER (A.) et DESFONTAINES (M.). *C. R.*, **140** (1905), p. 1205.
[430] GOLDSCHMIDT (H.) et FREUND (St.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **14** (1894), p. 394.
[431] VAN'T HOFF (J. H.), *Bull. Soc. Chim.*, **23** (1875), p. 298.
[432] GUYE (Ph. A.) et GAUTIER (M.). *Bull. Soc. Chim.*, **11** (1894), p. 1170 et **13** (1895), p. 457.
[433] ROSANOFF (M. A.). *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **28** (1906), p. 525; **29** (1907), p. 536.
[434] PATTERSON (T. S.). *Journ. Chem. Soc.*, **107** (1915), p. 142.
[435] HUDSON (C. S.) et ses collaborateurs. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **31** (1909), pp. 66, 655; **33** (1911), p. 405; **37** (1915), pp. 1270, 1276, 1280, 2748; **38** (1916), pp. 1226, 1431, 1575, 1867; **39** (1917), pp. 462, 1272; **40** (1918), pp. 813, 998; **41** (1919), p. 1141; **46** (1924), pp. 462, 477, 483, 979, 2591; **47** (1925), pp. 265, 268, 537, 872, 2052; *Sc. Pap. Bur. Stand.* **21** (1926), p. 241.
[436] ERLENMEYER (E.) et HILGENDORFF (G.). *Biochem. Zeits.*, **35** (1911), p. 134; **43** (1912), p. 445; ERLENMEYER (E), *Biochem. Zeits.*, **97** (1919), pp. 198, 231, 245, 261.
[437] LOWRY (T. M.) et WALKER (E. E.). *Nature*, **113** (1924), p. 565.
[438] BRAUNS (D. H.). *Physica*, **3** (1923), p. 69; *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **47** (1925), p. 1280; **48** (1926), p. 2776; *Journ. Franklin Inst.*, **200** (1925), p. 129.
[439] LINDMAN (K. F.). *Ofversigt of Finska Vetenskaps Societetens Förhandlingar*, **57** A (1914), n° 3; *Ann. der Phys.*, **63** (1920), p. 621; **69** (1922), p. 270; **74** (1924), p. 541; **77** (1925), p. 337; *Acta Acad. Abo*, **4** (1927), premier mémoire.
[440] BOSE (J. C.). *Proc. Roy. Soc.*, **63** (1898), p. 146.
[441] GARBASSO (A.). *Nuov. Cim.*, **4** (1902), p. 176.
[442] STARK (J.). *Prinzipien der Atomdynamik*, **3**, p. 162.
[443] OSEEN (C. W.). *Ann. der Phys.*, **48** (1915), p. 1.
[444] BORN (M.). *Ann. der Phys.*, **55** (1918), p. 177.
[445] LANDÉ (A.). *Ann. der Phys.*, **56** (1918), p. 225.
[446] THOMSON (J. J.). *Phil. Mag.*, **40** (1920), p. 713.
[447] GRAY (F.). *Phys. Rev.*, **7** (1916), p. 472.
[448] DE MALLEMANN (R.). *Ann. de Phys.*, **2** (1924), p. 137; *C. R.*, **181** (1925), p. 106 et 298; **187** (1928), p. 888.
[449] DE MALLEMANN (R.). *C. R.*, **184** (1927), p. 1241; **186** (1928), p. 1046.

CHAPITRE IX

DISPERSION ROTATOIRE

[450] ARAGO. *Mém. Inst.*, **12** (1811), I, p. 93.
[451] BIOT. *Mém. Acad. Sc.*, **2** (1817), p. 41.
[452] BIOT. *Ann. Chim. Phys.*, **10** (1844), p. 35.

[453] Biot. *C. R.*, **2** (1836), p. 542.
[454] Biot. *Mém. Acad. Sc.*, **15** (1838), p. 93.
[455] Bates (F.) et Jackson (R. F.). *Bull. Bur. Stand.*, **13** (1916), p. 67.
[456] von Lang. *Wien. Ber.*, **20** (1856), p. 392.
[457] Boltzmann (E.). *Pogg. Ann.*, *Jubelband* (1874), p. 128.
[458] Lommel (E.). *Wied. Ann.*, **14** (1881), p. 523; **20** (1883), p. 579.
[459] Lowry (T. M.) et ses collaborateurs. *Journ. Chem. Soc.*, **103** (1913), pp. 1067, 1322; **107** (1915), pp. 1173, 1187, 1195; **115** (1919), p. 300.
[460] Pickard (R. H.) et Kenyon (J.). *Journ. Chem. Soc.*, **105** (1914), pp. 100, 830, 1115, 2226, 2262, 2644, 2677; **107** (1915), pp. 35, 115.
[461] Rupe (H.). *Lieb. Ann.*, **409** (1915), p. 327; Rupe (H.) et Akermann (A.). *Lieb. Ann.*, **420** (1920), p. 4.
[462] Lowry (T. M.) et Richards (E. M.). *Journ. Chem. Soc.*, **125** (1924), p. 2511.
[463] Rinderknecht (R.). *Helv. Chim. Acta*, **8** (1925), p. 179.
[464] Lowry (T. M.) et Richards (E. M.). *Journ. Chem. Soc.*, **125** (1924), p. 1593.
[464bis] Wood (C. E.) et Nicholas (S. D.). *Journ. Chem. Soc.* (1928), p. 1671.
[465] Hunter (H.). *Journ. Chem. Soc.*, **125** (1924), p. 1198.
[466] Cutter (J. O.), Burgess (H.) et Lowry (T. M.). *Journ. Chem. Soc.*, **127** (1925), p. 1260.
[467] Lowry (T. M.). *Phil. Trans.*, **212** A (1913), p. 261.
[468] Lowry (T. M.) et Coode Adams (W. R. C.). *Phil. Trans.*, **226** A (1927), p. 391.
[469] Duclaux (J.) et Jeantet (P.). *Journ. de Phys.*, **7** (1926), p. 200.
[469bis] Coode-Adams (W. R. C.). *Proc. Roy. Soc.*, **117** A. (1928), p. 209.
[470] Biot. *Ann. Chim. phys.*, **59** (1860), p. 206.
[471] Guye (Ph. A.) et ses collaborateurs. *C. R.*, **122** (1896), p. 885; **123** (1896), p. 1291; *Journ. Chim. phys.*, **1** (1903), pp. 257 et 279.
[472] Walden (P.). *Ber.*, **36** (1903), p. 781.
[473] Pope (W. J.) et Winmill (T. F.). *Journ. Chem. Soc.*, **101** (1912), p. 2309.
[474] Rupe (H.). *Lieb. Ann.*, **436** (1924), p. 184; Rupe (H.) et Rinderknecht (R.) *Lieb. Ann.*, **442** (1925), p. 61.
[475] Pickard (R. H.), Kenyon (J.) et Hunter (H.). *Journ. Chem. Soc.*, **123** (1923), p. 1; Kenyon (J.) et ses collaborateurs. *Journ. Chem. Soc.*, **123** (1923), p. 14; **125** (1924), p. 1395; **127** (1925), p. 1094.
[476] Phillips (H.). *Journ. Chem. Soc.*, **123** (1923), p. 22; Hall (L.). *Journ. Chem. Soc.*, **123** (1923), pp. 32 et 105; Singh (B. K.) et Biswas (A. C.). *Journ. Chem. Soc.*, **125**(1924), p. 1895; Wood (C. E.) et Comley (M. A.)., *Journ. Chem. Soc.*, **125** (1924), p. 2630; Wagner Jauregg (T.). *Helv. Chim. Acta*, **11** (1928), p. 786; Wood (C. E.) et Nicholas (S. D.). *Journ. Chem. Soc.* (1928), pp. 1712, 1727 et 2180; Patterson (T. S.) et Mc. Alpine (I. M.). *Journ. Chem. Soc.* (1928), p. 2472.
[477] Rupe (H.). *Journ. Chim. phys.*, **20** (1923), p. 87.
[478] Hagenbach (A.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **89** (1915), p. 570.
[479] Bürki (F.). *Helv. Chim. Acta*, **7** (1924), pp. 163 et 759.
[480] Gernez (D.). *Ann. Éc. Norm.*, **1** (1864), p. 1.
[481] Gennari (G.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **19** (1896), p. 130.
[482] Molby (F. A.). *Phys. Rev.*, **30** (1910), pp. 77 et 273; **31** (1910), p. 291.
[483] Tschugaeff (L.). *Ber.*, **31** (1898), p. 1775.
[484] Cotton (A.). *Ann. Chim. Phys.*, **8** (1896), p. 347.

[485] Cotton (A.). *C. R.*, 153 (1911), p. 245.
[486] Haidinger (W.). *Pogg. Ann.*, 70 (1847), p. 533.
[487] Dove (H. W.). *Pogg. Ann.*, 110 (1860), p. 279.
[487bis] Mitchell (S.), *Journ. Chem. Soc.* (1928), p. 3258.
[488] Ritz (W.). *Œuvres*, p. 519.
[489] Stumpf (F.). *Phys. Zeits.*, 11 (1910), p. 780.
[490] Natanson (L.). *Journ. de Phys.*, 8 (1909), p. 321.
[491] Bruhat (G.). *Ann. de Phys.*, 3 (1915), p. 232.
[492] Wedeneewa (N.). *Ann. der Phys.*, 72 (1923), p. 122.
[493] Tschugaeff (L.). *Trans. Faraday Soc.*, 10 (1914), p. 70.
[494] Lifschitz (J.) et Rosenbohm (E.). *Zeits. f. wiss. Phot.*, 19 (1920), p. 198; Lifschitz (J.). *Zeits. f. phys. Chem.*, 105 (1923), p. 27; 114 (1925), p. 485.
[495] Jaeger (F. M.). *Premier Conseil de Chimie*, p. 200.
[496] Tschugaeff (L.). *Ber.*, 44 (1911), p. 2023.
[497] Darmois (E.). *Ann. Chim. Phys.*, 22 (1911), p. 247.
[498] Vavon (G.). *C. R.*, 149 (1909), p. 997; 150 (1910), p. 1127.
[499] Tschugaeff (L.). *Zeits. f. phys. Chem.*, 76 (1911), p. 469.
[500] Armstrong (H. E.) et Walker (E. E.). *Proc. Roy. Soc.*, 88 A (1913), p. 388.
[501] Dupont (G.). *Chimie et Industrie*, 8 (1922), p. 549.
[502] Vavon (G.) et Berton (A. L.). *C. R.*, 175 (1922), p. 369.
[503] Biot. *Ann. Chim. Phys.*, 36 (1852), p. 405.
[504] Lowry (T. M.) et Dickson (T. W.). *Trans. Faraday Soc.*, 10 (1914), p. 96.
[505] Tschugaeff (L.) et Orogodnikoff (A.). *Ber.*, 44 (1911), p. 2023; *Ann. Chim. Phys.*, 22 (1911), p. 137.
[506] Lowry (T. M.) et Cutter (J. O.). *Journ. Chem. Soc.*, 127 (1925), p. 604.
[507] Rupe (H.) et Kopp (E.). *Lieb. Ann.*, 440 (1924), p. 215; 442 (1925), p. 74.
[508] de Mallemann (R.). *Rev. gén. Sc.*, 38 (1927), p. 453.
[509] Arndtsen (A.). *Ann. Chim. Phys.*, 54 (1858), p. 403.
[510] Wendell (G. V.). *Wied. Ann.*, 66 (1898), p. 1149.
[511] Lepeschkin (N). *Ber.*, 32 (1899), p. 1180.
[512] Winther (Ch.). *Zeit. f. phys. Chem.*, 41 (1902), p. 161; 45 (1903), p. 331.
[513] Ascher (H.). *Inaug. Dissert.*, Berlin, 1912.
[514] Grossmann (H.). *Trans. Faraday Soc.*, 10 (1914), p. 60.
[515] Patterson (T. S.). *Trans. Faraday Soc.*, 10 (1914), p. 111; *Journ. Chem. Soc.*, 93 (1908), p. 1843.
[516] Bruhat (G.). *Trans. Faraday Soc.*, 10 (1914), p. 84; *Ann. de Phys.*, 3 (1915), p. 417.
[517] de Mallemann (R.), *Journ. de Phys.*, 4 (1923), p. 18.
[518] Lowry (T. M.) et Austin (P. C.), *Phil. Trans.*, 222 A (1922), p. 275.
[519] Longchambon (L.). *C. R.*, 183 (1926), p. 958.
[520] Lucas (R.). *Thèse*, Paris, 1927; *Ann. de Phys.*, 9 (1928), p. 381.
[521] Descamps (R.). *C. R.*, 184 (1927), p. 1543; 185 (1927), p. 116; *Thèse*, Bruxelles, 1928.
[521bis] Lowry (T. M.) et Vernon (M. A.). *Proc. Roy. Soc.*, 119 A (1928), p. 706.
[522] Darmois (E.). *C. R.*, 184 (1927), pp. 1239 et 1438; 188 (1929), p. 388; *Bull. Soc. fr. Phys.*, 1928, p. 8 s; *Ann. de Phys.*, 10 (1928), p. 70.
[523] Longchambon (L.). *C. R.*, 178 (1924), p. 951.
[524] Lowry (T. M.) et Austin (P. C.). *C. R.*, 178 (1924), p. 1902.
[525] Bremer (G. J. W.). *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 6 (1887), p. 255.
[526] Nutting (P. G.). *Phys. Rev.*, 17 (1903), p. 1.

[527] Bruhat (G.) et Pauthenier (M.). *C. R.*, **182** (1926), p. 1024.
[528] Landolt (H.). *Ber.*, **6** (1873), p. 1077.
[529] Oudemans (A. C.). *Arch. Néerl.*, **10** (1875), p. 193; **15** (1880), p. 155; *Rec. Trav. Chim. P. B.*, **1** (1882), p. 18.
[530] Hadrich (H). *Zeits. f. phys. Chem.*, **12** (1893), p. 476.
[531] Walden (P.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **15** (1894), p. 206.
[532] Schneider (G. H.). *Lieb. Ann.*, **207** (1881), p. 257.
[533] Shinn (Fr. L.). *Journ. phys. Chem.*, **11** (1907), p. 201.
[534] Liquier (Mlle J). *C. R.*, **180** (1925), p. 1917; **183** (1926), p. 195; *Ann. de Phys.*, **8** (1927), p. 121.
[535] Vlès (F.) et Vellinger (E.). *C. R.*, **180** (1925), p. 742. Vellinger (E.). *C. R.*, **183** (1926), p. 741; **184** (1927), pp. 94 et 1010.
[536] Aignan. *Thèse*, Paris 1893.
[537] Minguin (J.). *C. R.*, **140** (1905), p. 243; **146** (1908), p. 287; *Ann. Chim. Phys.*, **25** (1912), p. 145.
[538] Freundler (P.). *Ann. Chim. Phys.*, **4** (1895), p. 256.
[539] Rayman (B.). *Ber.*, **21** (1888), p. 2050.
[540] Hein (J.). *Inaug. Dissert*, Berlin (1896).
[541] Freundler (P.). *Bull. Soc. Chim.*, **9** (1893), p. 683.
[542] Wyrouboff (G.). *Journ. de Phys.*, **2** (1893), p. 180; *Ann. Chim. Phys.*, **1** (1894), p. 1.
[543] Landolt (H.). *Lieb. Ann.*, **189** (1877), p. 311.
[544] Nernst (W.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **11** (1893), p. 345.
[545] Rayman (B.) et Kruis (I.). *Bull. Soc. Chim.*, **48** (1887), p. 632.
[546] Parizek (A. P.) et Sulc (O.). *Ber.*, **26** (1893), p. 1411.
[547] Pope (W. J.) et Peachey (S. J.). *Journ. Chem. Soc.*, **75** (1899), p. 1111.
[548] Guye (Ph. A.) et Aston (Mlle E.). *C. R.*, **125** (1897), p. 819.
[549] Frankland (P.) et Wharton (F. M.). *Journ. Chem. Soc.*, **75** (1899), p. 348.
[550] Deutschmann (W.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **95** (1920), p. 385.
[551] Frankland (P.) et Pickard (R. H.). *Journ. Chem. Soc.*, **69** (1896), p. 123.
[552] Pescetta (M.). *Gazz. Chim. Ital.*, **25**, II (1895), p. 418.
[553] Patterson (Th. St.). *Journ. Chem. Soc.*, **79** (1901), p. 184; **81** (1902), p. 1111.
[554] Purdie (T.) et Barbour (W.). *Journ. Chem. Soc.*, **79** (1901), p. 979.
[555] Pickard (R. H.) et Kenyon (J.). *Journ. Chem. Soc.*, **105** (1914), p. 830.
[556] Walden (P.). *Ber.*, **39** (1906), p. 658; **40** (1907), p. 2463.
[557] Winther (Chr.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **55** (1906), p. 257; **56** (1906), p. 703.
[558] Patterson (Th. St.). *Ber.*, **38** (1905), p. 4090; **41** (1908), p. 113.; *Zeits. f. phys. Chem.*, **56** (1906), p. 366.
[559] Patterson (Th. St.) et Thomson (D.). *Ber.*, **40** (1907), p. 1243.
[560] Patterson (Th. St.), Henderson (A.) et Fairlie (F. W.). *Journ. Chem. Soc.*, **91** (1907), p. 1838.
[561] Wyrouboff (G.). *C. R.*, **115** (1892), p. 832; *Bull. Soc. Chim.*, **7** (1892), p. 756; **9** (1893), p. 216.
[562] Nasini (R.) et Gennari (G.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **19** (1896), p. 113.
[563] Lowry (T. M.). *Journ. Chem. Soc.*, **75** (1899), p. 211.
[564] Lowry (T. M.) et Austin (P. C.). *Nature*, **114** (1924), p. 430.
[565] Darmois (E.). *Bull. Soc. fr. Phys.* (1926), p. 123 s.
[566] Bruhat (G.) et Pauthenier (M.). *Journ. de Phys.*, **8** (1927), p. 153.

CHAPITRE X

Les principaux dosages polarimétriques

[567] Förster (F.). *Ber.*, **23** (1890), p. 2981.
[568] Landolt (H.). *Ber.*, **21** (1888), p. 203.
[569] Hesse (O.). *Lieb. Ann.*, **176** (1875), p. 203; **182** (1876), pp. 128, 146, 152; **205** (1880), p. 217.
[570] Oudemans (A. C.). *Lieb. Ann.*, **182** (1876), p. 33.
[571] Lenz (W). *Zeits. f. analyt. Chem.*, **27** (1888), p. 549.
[572] Antrick (O.). *Ber.*, **20** (1887), p. 310.
[573] Popovici (M.). *Zeits. f. physiol. Chem.*, **13** (1889), p. 445.
[574] de Chardonnet. *C. R.*, **145** (1907), p. 115.
[575] Lenz (K.). *Dissert-Göttingen*, 1919.
[576] Vèzes (M.) et Dupont (G.). *Résines et Térébenthines* (Baillière, Paris 1924), p. 315.
[577] Bourquelot (E.). *C. R.*, **133** (1901), p. 690, etc.; *Ann. de Chim.*, **3** (1915), p. 287; Bourquelot (E.) et Bridel (M.), *Ann. Chim. Phys.*, **29** (1913), p. 145; *C. R.*, **170** (1920), p. 631.
[578] Clerget (T.). *C. R.*, **23** (1846), p. 256.
[579] Girard (A.) et de Luynes (V.). *C. R.*, **80** (1875), p. 1354.
[580] Mascart (E.) et Bénard (H.). *Ann. Chim. Phys.*, **17** (1899), p. 125.
[581] Ventzke (K.). *Journ. prakt. Chem.*, **25** (1842), p. 65; **28** (1843), p. 101.
[582] Schönrock (O.). *Zeits. f. Inst.*, **16** (1896), p. 242.
[583] Saillard (E.). *Journ. des Fabricants de Sucre*, **40** (1919), nº 13.
[584] Herzfeld (A.). *Zeits. V. Zuckerind.*, **50** (1900), p. 826.
[585] Schönrock (O.). *Zeits. V. Zuckerind.*, **54** (1904), p. 521; *Ann. der Phys.*, **14** (1904), p. 406.
[586] Bates (F.) et Jackson (R. F.). *Bull. Bur. Stand.*, **13** (1916), p. 67.
[587] Herzfeld (A.). *Zeits. V. Zuckerind.*, **68** (1917), p. 407.
[588] Stanek (V.). *Zeits. Zucker Ind. cechoslovak Republic*, **45** (1921), pp. 417 et 425.
[589] Sachs. *Revue Universelle de la Fabrication du Sucre*, **1**, p. 451.
[590] Scheiller. *Zeits. V. Zuckerind.*, **25** (1875), p. 1054.
[591] Horne (W. D.). *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **26** (1904), p. 186.
[592] Bates (F.) et Blake (J. C.). *Bull. Bur. Stand.*, **3** (1907), p. 105.
[593] Pellat (H.). *Ann. Chim. Phys.*, **23** (1901), p. 289.
[594] Jackson (R. F.). *Bull. Bur. Stand.*, **13** (1917), p. 633.
[595] Tollens (B.). *Ber.*, **9** (1876), p. 1531; **17** (1884), p. 2234.
[596] Browne (C. A.). *Journ. Ind. Eng. Chem.*, **2** (1910), p. 526.
[597] Pribram (R.). *Monatsh. f. Chem.*, **9** (1888), p. 395.
[598] Jungfleisch (E.) et Grimbert (L.). *C. R.*, **107** (1888), p. 390.
[599] Ost (H.). *Ber.*, **24** (1891), p. 1636.
[600] Browne (C. A.). *Journ. Ind. Eng. Chem.*, **2** (1910), p. 527.
[601] Vosburgh (W. C.). *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **42** (1920), p. 1696.
[602] Gubbe (O.). *Ber.*, **18** (1885), p. 2207.
[603] Ost (H.). *Ber.*, **24** (1891), p. 1640.
[604] Tuchschmidt (C.). *Journ. Prakt. Chem.*, **2** (1870), p. 235.
[605] Schmöger (M.). *Ber.*, **13** (1880), p. 1922.

[606] Denigès (G.) et Bonnans (E.). *Journ. Pharm. Chim.*, **17** (1888), p. 363.
[607] Meissl (E). *Journ. prakt. Chem.*, **25** (1882), p. 114.
[608] Lespiau. *C. R.*, **26** (1848), p. 305.
[609] Biot. *C. R.*, **15** (1842), pp. 523 et 693; **16** (1843), p. 619; **17** (1843), p. 755.
[610] Dubrunfaut. *C. R.*, **29** (1849), p. 51; **42** (1856), p. 901.
[611] Clerget (T.). *C. R.*, **22** (1846), p. 1138; **23** (1846), pp. 100 et 256; *Ann. Chim. Phys.*, **26** (1849), p. 175.
[612] Herzfeld (A.). *Zeits. V. Zuckerind.*, **38** (1888), p. 699.
[613] Browne (C. A.). *Journ. Assoc. Off. Agr. Chem.*, **2** (1916), p. 134.
[614] Walker (H. S.). *Journ. Ind. Eng. Chem.*, **9** (1917), p. 490.
[615] Steuerwald. *Int. Sug. Journ.*, **15** (1913), p. 489.
[616] Jackson (R. F.) et Gillis (C. L.). *Bull. Bur. Stand.*, **16** (1920), p. 125.
[617] Chancel (G.). *C. R.*, **74** (1872), p. 376.
[618] Arrhénius (S.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **4** (1889), p. 230.
[619] Meyer (J.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **62** (1908), p. 59.
[620] Rosanoff (M. A.), Clark (R. H.) et Sibley (R. L.). *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **33** (1911), p. 1911.
[621] Marcelin. *C. R.*, **158** (1914), p. 116.
[622] Lewis (W. C. Mc. C.) et ses collaborateurs. *Journ. Chem. Soc.*, **105** (1914), p. 2330; **107** (1915), p. 233; **109** (1916), pp. 55, 67, 796.
[623] Vosburgh (W. C.). *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **43** (1921), p. 219.
[624] Dubrunfaut. *C. R.*, **23** (1846), p. 38.
[625] Jungfleisch (E.) et Grimbert (L.). *C. R.*, **108** (1889), p. 144; **109** (1889) p. 867.
[626] Willstätter (R.) et Zechmeister (L.). *Ber.* **46** (1913), p. 2401; Zechmeister (L.) ,*Zeits. f. phys. Chem.*, **103** (1922), p. 316.
[627] Steuerwald. *Int. Sug. Journ.*, **16** (1914), p. 82.
[628] Pasteur (L.). *Ann. Chim. Phys.*, **31** (1851), p. 67.
[629] Dubrunfaut. *C. R.*, **32** (1851), p. 857.
[630] Saillard (E.). *C. R.*, **160** (1915), p. 31; **165** (1917), p. 116.
[631] Saillard (E.). *C. R.*, **160** (1915), p. 360.
[632] Kjeldahl. *Comptes Rendus Labor. Carlsberg*, **1** (1881), p. 192.
[633] Hudson (C. S.). *Journ. Ind. Eng. Chem.*, **2** (1910), p. 143.
[634] Zerban (F. W.). *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **47** (1925), p. 1104.
[635] Hudson (C. S.). *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **32** (1910), p. 885.
[636] Nelson (J. M.) et Beegle (F. M.). *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **41** (1919), p. 572.
[637] Browne (C. A.). *Int. Sug. Journ.* **23** (1921), pp. 166 et 276.
[638] Jackson (R. F.) et Gillis (C. L.). *Int. Sug. Journ.*, **23** (1921), p. 217.
[639] Creydt (R.). *Zeits. V. Zuckerind.*, **37** (1887), p. 153; *Inaug. Dissert*, Erlangen, 1888.
[639bis] Browne (C. A.) et Gamble (C. A.). *Journ. Ind. Eng. chem.*, **13** (1921) p. 793.
[640] Browne (C. A.). *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **28** (1906), p. 439.
[641] Poggiale. *C. R.*, **28** (1849), p. 584.
[642] Schmöger (M.). *Ber. d. milchwirthschaft. Inst. zu Proskau* 1883-1884.
[643] Jodin. *C. R.*, **58** (1864), p. 613.
[644] Truchon et Martin-Claude. *Journ. Pharm. Chim.* **13** (1901), p. 171.
[645] Lindet (L). *Zeits f. Spiritus Industrie*, **24** (1911), p. 41.

CHAPITRE XI

Polarisation rotatoire cristalline

646] Biot. *Mém. Ac. Sc.*, **2** (1817), p. 41.
647] Liebisch (Th.) et Wenzel (A.). *Berl. Ber.* (1917), p. 777.
648] Pulfrich (C.). *Zeits. f. Inst.*, **44** (1924), p. 261.
649] Marbach (H.). *Pogg. Ann.*, **91** (1854), p. 482; **94** (1855), p. 412; **99** (1856), p. 451; *C. R.*, **40** (1855), p. 793; *Ann. Chim. Phys.*, **43** (1855), p. 252; **44** (1855), p. 41.
650] Pocklington (H. C.). *Phil. Mag.*, **2** (1901), p. 368.
651] Descloizeaux. *C. R.*, **44** (1857), pp. 876, 909.
652] Pape (C.). *Pogg. Ann.*, **139** (1870), p. 224.
653] Bodländer (G.). *Zeits. f. Krist.*, **9** (1884), p. 309.
654] Wyrouboff (G.). *Journ. de Phys.*, **3** (1894), p. 451.
655] Descloizeaux. *C. R.*, **68** (1869), p. 308; **70** (1870), p. 1209.
656] Hintze (C.). *Pogg. Ann.*, **157** (1876), p. 127.
657] Groth (P.). *Pogg. Ann.*, **137** (1869), p. 433.
658] Traube (H.). *Jahrb. f. Miner.*, **1** (1894), p. 171.
659] Bodewig (C.). *Pogg. Ann.*, **157** (1876), p. 122.
660] von Lang (V.). *Wien. Ber.*, **65** (1872), p. 30.
661] Bodewig (C.). *Zeits. f. Krist.*, **1** (1877), p. 72.
662] Sohncke (L.). *Wied. Ann.*, **3** (1878), p. 529.
663] Guye (Ch. E.). *Arch. Sc. Phys. Nat.*, **22** (1889), p. 130.
664] Landolt (H.). *Berl. Ber.*, 1896, p. 785; *Ber.*, **29** (1896), p. 2404.
665] Bodländer (G.). *Inaug. Dissert.*, Breslau, 1882.
666] Perucca (E.). *Atti di Torino*, **49** (1913-1914), p. 1127.
667] Biot. *Mém. Acad. Sc.*, **2** (1817), p. 113.
668] de Senarmont (H.). *Ann. Chim. Phys.*, **33** (1851), p. 412.
669] Dufet (H.). *Journ. de Phys.*, **3** (1904), p. 757.
670] Wallerant (F.). *C. R.*, **158** (1914), p. 91.
671] Longchambon (L.). *Bull. Soc. fr. Minér.*, **45** (1922), p. 161; *Thèse*, Paris, 1923.
672] Rose (H.). *Dissert. Göttingen* (1909); *N. Jahrb. f. Miner.*, *Beil. bd.*, **29** (1910) p. 53.
673] Perucca (E.). *Nuov. Cim.*, **18** (1919), p. 112.
674] SchERR-Toss. *Zeits. f. Krist.*, **23** (1894), p. 583.
675] Longchambon (L.). *C. R.*, **178** (1924), p. 1828.
676] Becquerel (J.). *C. R.*, **147** (1908), p. 1281.
677] Airy (G. B.). *Cambridge Phil. Trans.*, **4** (1831), pp. 79 et 199.
678] Croullebois (M.). *Ann. Chim. Phys.*, **28** (1873), p. 433.
679] Briot. *Essai sur la théorie math. de la lumière*, 4, chap. 3 (Paris, 1864).
680] Gouy. *Journ. de Phys.*, **4** (1885), p. 149.
681] Monnory. *Journ. de Phys.*, **9** (1890), p. 277; *C. R.*, **112** (1891), p. 428.
682] Jamin (J.). *Ann. Chim. Phys.*, **30** (1850), p. 55.
82bis] von Lang (V.). *Wien. Ber.*, **60** (1869), p. 767; *Pogg. Ann.*, **140** (1870), p. 460.
83] Hecht (B.). *Wied. Ann.*, **20** (1883), p. 426; **30** (1887), p. 274.
84] Croullebois (M.). *Ann. Chim. Phys.*, **28** (1873), p. 382.

[685] Mac Connel (J. C.). *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **5** (1883), p. 53; *Proc. Roy. Soc.*, **39** (1885), p. 409; *Phil. Trans.*, **177** (1886), p. 299.
[686] Beaulard (F.). *Thèse*, Marseille, 1893; *Journ. de Phys.*, **2** (1893), p. 393.
[687] Walker (J.). *Phil. Mag.*, **18** (1909), p. 195.
[688] Liebisch (Th.). *Berl. Ber.* (1916), p. 870; (1918), p. 821; Liebisch (Th.) et Wenzel (A.). *Berl. Ber.*, (1917), p. 777.
[689] Weder (O.). *Dissert. Leipzig*, 1896.
[690] Voigt (W.). *Phys. Zeits.*, **6** (1905), pp. 672, 787 et 818; *Ann. der Phys.*, **18** (1905), p. 645.
[691] Joachim (H.). *Dissert. Göttingen*, 1906; *N. Jahrb. f. Miner., Beil. bd.*, **21** (1906), p. 540.
[692] Brewster (D.). *Edinb. Trans.*, **8** (1817), p. 281.
[693] Moigno et Soleil. *C. R.*, **30** (1850), p. 361.
[694] Mach (E.) et Merten (J.). *Wien. Ber.*, **72** (1875), p. 315.
[695] de Mallemann (R.). *C. R.*, **177** (1923), p. 1028.
[696] de Mallemann (R.). *Ann. de Phys.*, **2** (1924), p. 5.
[697] Voigt (W.). *Göttingen Nachr.*, 1903, pp. 155 et 186.
[698] Houstoun (R. A.). *Phil. Mag.*, **10** (1905), p. 12.
[699] Wever (Fr.). *Jahrb. Phil. Fak. Göttingen*, **2** (1921), p. 201.
[700] Gibbs (J. W.). *Amer. Journ. of Science*, **23** (1882), p. 460.
[701] Drude (P.). *Göttingen Nachr.* (1892), p. 400; 1904, p. 1.
[702] Chipart (H.). *Théorie gyrostatique de la lumière.* Gauthier-Villars, Paris, 1904.
[703] Försterling (K.), *Göttingen Nachr.*, 1912, p. 217.
[704] Voigt (W.). *Verh. deutsch. Phys. Ges.*, **14** (1912), p. 649.
[705] Herschel (J. F. W.). *Cambridge Phil. Trans.*, **1** (1820), p. 43; *Edinb. Phil. Journ.*, **4** (1821), p. 371; **6** (1822), p. 379.
[706] Pasteur (L.). *Ann. Chim. Phys.*, **31** (1851), p. 98.
[707] Mauguin (Ch.). *La structure des cristaux*, pp. 94-95 (Conférences-Rapports, Paris, 1924).
[708] Wallerant (F.). *C. R.*, **143** (1906), pp. 555, 605, 1169; *Bull. Soc. fr. Minér.* **30** (1907), p. 43.
[709] Gaubert (P.). *C. R.*, **146** (1908), p. 829; *Bull. Soc. fr. Minér.*, **32** (1909), p. 421; *Ann. de Phys.*, **6** (1916), p. 356.
[710] Reusch (E.). *Pogg. Ann.*, **138** (1869), p. 628.
[711] Sohncke (L.). *Math. Ann.*, **9** (1876), p. 504; *Pogg. Ann. Erganz. Bd.*, **8** (1878), p. 16; *Zeits. f. Krist.*, **13** (1888), p. 229.
[712] Mallard (E.). *Ann. des Mines*, **10** (1876), p. 60; **19** (1881), p. 256; *Bull. Soc. fr. Minér.*, **5** (1882), pp. 144, 214; **7** (1884), p. 349.
[713] Wyrouboff (G.). *Bull. Soc. fr. Minér.*, **8** (1885), pp. 78, 398; **13** (1890), pp. 215, 277; **14** (1891), p. 233; *Ann. Chim. Phys.*, **8** (1886), p. 340, etc.
[714] Jaeger (F. M.) et Haga (H.). *Proc. Amst.*, **16** (1914), p. 792; **17** (1915), pp. 438, 1204; **18** (1915-1916), pp. 51, 542, 559, 1201, 1350, 1357, 1552.
[715] Bragg (W. H.). *Proc. Roy. Soc.*, **89** A (1914), p. 575.
[716] Mauguin (Ch.). *C. R.*, **176** (1923), p. 1483.
[717] Kolkmeijer (N.), Bijvoet (J.) et Karssen (A.). *Proc. Amst.*, **23** (1921), p. 644; *Zeits. f. Phys.*, **14** (1923), p. 291.
[717bis] Burgers (W. G). *Proc. Roy. Soc.*, **116** A (1927), p. 553.
[718] Born (M.). *Zeits. f. Phys.*, **8** (1922), p. 390.
[719] de Mallemann (R.). *C. R.*, **184** (1927), p. 1241.
[720] Hermann (C.). *Zeits. f. Phys.*, **16** (1923), p. 103.

[721] LEHMANN (O.). *Ann. der Phys.*, **2** (1900), p. 649.
[722] GRANDJEAN (F.). *C. R.*, **172** (1921), p. 71.
[723] GIESEL (F.). *Phys. Zeits.*, **11** (1910), p. 192.
[724] FRIEDEL (G.) et ROYER (L.). *C. R.*, **174** (1922), pp. 1523 et 1607.
[725] LEHMANN (O.). *Ann. der Phys.*, **18** (1905), p. 796.
[726] STUMPF (F.). *Phys. Zeits.*, **11** (1910), p. 780; *Ann. der Phys.*, **37** (1912), p. 351.
[727] GAUBERT (P.), *C. R.*, **164** (1917), p. 405.
[728] ROYER (L.). *C. R.*, **174** (1922), p. 1182; **180** (1925), p. 148.
[729] SCHENCK (R.). *Jahrb. der Radioakt. u. Elektr.*, **6** (1909), p. 606.
[730] FRIEDEL (G.). *C. R.*, **176** (1923), p. 475.

CHAPITRE XII

POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE

[731] FARADAY (M.). *Phil. Trans.* (1846), p. 1; *C. R.*, **22** (1846), p. 113.
[732] BICHAT (E.) et BLONDLOT (R.). *C. R.*, **94** (1882), p. 1590; *Journ. de Phys.*, **1** (1882), p. 364.
[733] LODGE (O.). *Phil. Mag.*, **27** (1889), p. 339.
[734] CORBINO (O. M.). *Rend. dei Lincei.*, **3** (1926), p. 173.
[735] ABRAHAM (H.) et LEMOINE (J.). *Journ. de Phys.*, **9** (1900), p. 262.
[736] BEAMS (J. W.) et ALLISON (F.). *Phys. Rev.*, **29** (1927), pp. 161, 370.
[736bis] ALLISON (F.). *Nature*, **120** (1927), p. 729; *Phys. Rev.*, **31** (1928), pp. 158 et 306.
[737] FARADAY (M.). *Phil. Mag.*, **29** (1846), p. 153.
[738] RIGHI (A.). *Nuov. Cim.*, **3** (1878), p. 212.
[739] BECQUEREL (H.). *C. R.*, **88** (1879), p. 334.
[740] CORNU (A.). *C. R.*, **92** (1881), p. 1369.
[741] EDDY (H.) MORLEY (E.) et MILLER (D.). *Phys. Rev.*, **7** (1898), p. 283.
[742] MILLS (J.). *Phys. Rev.*, **18** (1904), p. 65.
[743] BRACE (D. B.). *Phil. Mag.*, **1** (1901), p. 464.
[744] BERTIN (A.). *Ann. Chim. Phys.*, **23** (1848), p. 5.
[745] VERDET (E.). *Ann. Chim. Phys.*, **41** (1854), p. 370; **43** (1855), p. 37; **52** (1858), p. 129; **69** (1863), p. 415.
[746] WIEDEMANN (G.). *Pogg. Ann.*, **82** (1851), p. 215.
[747] CORNU (A.) et POTIER (A.). *C. R.*, **102** (1886), p. 385.
[748] CORNU (A.). *C. R.*, **99** (1884), p. 1045.
[749] KUNDT (A.). *Wied. Ann.*, **23** (1884), p. 240; **27** (1886), p. 191.
[750] DU BOIS (H.). *Wied. Ann.*, **31** (1887), p. 941.
[750bis] OLLIVIER (H.). *Bull. Soc. fr. Phys.*, **9** (1928), p. 93 s.
[751] STSCHEGLAJEFF (W.). *Wied. Ann.*, **28** (1886), p. 168; DU BOIS (H.). *Wied. Ann.*, **35** (1888), p. 157.
[752] GORDON (J. E. H.). *Phil. Trans.*, **167** (1877), p. 1; *Phil. Mag.*, **1** (1876), p. 73.
[753] BECQUEREL (H.). *Ann. Chim. Phys.*, **27** (1882), p. 312.
[754] LORD RAYLEIGH. *Proc. Roy. Soc.*, **37** (1884), p. 146.
[755] QUINCKE (G.). *Wied. Ann.*, **24** (1885), p. 606.
[756] KÖPSEL (A.). *Wied. Ann.*, **26** (1885), p. 456.
[757] POLLAK (S.). *Dissert. Zürich*, 1903.
[758] ARONS (L.). *Wied. Ann.*, **24** (1885), p. 161.

[759] RODGER (J. W.) et WATSON (W.). *Proc. Roy. Soc.*, **58** (1895), p. 234; *Phil. Trans.*, **186** A (1895), p. 621.
[760] SIERTSEMA (L. H.). *Versl. Amst.*, **5** (1897), p. 131.
[761] BECQUEREL (H.). *C. R.*, **88** (1879), p. 709; **90** (1880), p. 1407; **108** (1889), p. 997; *Journ. de Phys.*, **8** (1879), p. 198; **9** (1880), p. 205; *Ann. Chim. Phys.*, **21** (1880), p. 289.
[762] KUNDT (A.) et RŒNTGEN (W. C.). *Wied. Ann.*, **6** (1879), p. 332; **8** (1879), p. 278; **10** (1880), p. 257.
[763] SIERTSEMA (L. H.). *Versl. Amst.*, **2** (1893-1894), p. 31; **3** (1894-1895), p. 230; **4** (1895-1896), pp. 294 et 317; **5** (1896-1897), p. 131; *Proc. Amst.*, **1** (1898-1899), p. 296; **2** (1899-1900), p. 19; **3** (1900-1901), p. 70; **5** (1902-1903), p. 243; *Leiden Comm.* nos 7, 15, 24, 31, 46, 49, 57, 80, 00; *Arch. Néerl.*, **2** (1899), p. 291; *Boltzmann-Festschrift* (1904), p. 780.
]764] SIRKS (J. F.). *Proc. Amst.*, **15** (1912-1913), p. 773; *Phys. Zeits.*, **14** (1913), p. 336.
[765] STOYANOFF (N.). *Phys. Zeits.*, **10** (1909), p. 430.
[766] JACOB (M.). *C. R.*, **182** (1926), p. 573.
[766bis] JAVELLE (A.). 7e *Congrès de Chimie industrielle*, Paris, 1928.
[767] RUHMKORFF (F.). *C. R.*, **23** (1846)., p. 417.
[768] DARMOIS (E.). *Ann. Chim. Phys.*, **22** (1911), p. 247.
[769] PERKIN (W. H.). *Journ. Chem. Soc.*, **89** (1906), p. 608.
[770] LOWRY (T. M.). *Journ. Chem. Soc.*, **103** (1913), p. 1322.
[771] MATTEUCCI (C.). *Ann. Chim. Phys.*, **24** (1848), p. 354; **28** (1850), p. 493.
[772] DE LA RIVE (A.). *Ann. Chim. Phys.*, **22** (1871), p. 24.
[773] LUDTGE (R.). *Pogg. Ann.*, **137** (1869), p. 287.
[774] BICHAT (E.). *Ann. Éc. Norm.*, **2** (1873), p. 292; *Journ. de Phys.*, **8** (1879), p. 204.
[775] JOUBERT (J.). *C. R.*, **87** (1878), p. 984.
[775bis] OLLIVIER (H.). *C. R.*, **186** (1928), p. 1001.
[776] BICHAT (E.). *Journ. de Phys.*, **8** (1879), p. 204; **9** (1880), p. 275.
[777] HARMS (F.). *Phys. Zeits.*, **4** (1902), p. 158.
[778] CHAUDIER (J.). *C. R.*, **156** (1913), pp. 1008 et 1529; *Ann. de Phys.*, **2** (1914), p. 127.
[779] BECQUEREL (H.). *C. R.*, **83** (1876), p. 125; **85** (1877), p. 1227; *Ann. Chim. Phys.*, **12** (1877), pp. 5 et 42.
[780] D'après VOIGT (W.). *Phys. Zeits.*, **9** (1908), p. 585.
[781] CHAUVIN. *C. R.*, **102** (1886), p. 972; **108** (1889), p. 1097; *Journ. de Phys.*, **9** (1890), p. 5.
[782] WEDDING (W.). *Wied. Ann.*, **35** (1888), p. 25.
[783] ILBERG (W.), *Phys. Zeits.*, **26** (1925), p. 901.
[783bis] BECQUEREL (J.). *C. R.*, **187** (1928), p. 215; *Journ. de Phys.*, **9** (1928), p. 337.
[784] VIETH (G.). *Phys. Zeits.*, **11** (1910), p. 526.
[785] VERDET (E.). *C. R.*, **43** (1856), p. 529; **44** (1857), p. 1209; *Ann. Chim. Phys.*, **52** (1858), p. 129.
[786] JAHN (H.). *Wied. Ann.*, **43** (1891), p. 280.
[787] WACHSMUTH (R.). *Wied. Ann.*, **44** (1891), p. 377.
[788] OPPENHEINER (S.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **27** (1898), p. 447.
[789] FORCHHEIMER (J.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **34** (1900), p. 20.
[790] BETCHE (K. F.). *Dissert. Rostock*, 1919.

[791] Krethlow (A.). *Zeits. f. wiss. Phot.*, **23** (1925), p. 233.
[791 bis] Schönrock (O.). *Zeits. f. Phys.*, **46** (1927), p. 314.
[792] Perkin (W. H.). *Journ. Chem. Soc.*, **65** (1894), p. 20.
[793] Stephens (D. J.) et Evans (E. J.). *Phil. Mag.*, **3** (1927), p. 546.
[794] Schwers (F.). *Journ. Chim. phys.*, **9** (1911), p. 325; *Bull. de Belg.*, 1910, p. 850; 1912, p. 719; *Bull. Soc. Chim.*, **7** (1910), pp. 1072 et 1077.
[795] Muller (P. Th.) et ses collaborateurs. *C. R.* **154** (1912), p. 507; **155** (1912), p. 774; *Bull. Soc. Chim.*, **13** (1913), pp. 250, 779, 780.
[796] Perkin (W. H.) et ses collaborateurs. *Journ. Chem. Soc.*, **41** (1882), p. 330; **45** (1884), p. 421; **49** (1886), pp. 205, 777; **51** (1887), pp. 362, 808; **53** (1888), p. 561; **55** (1889), pp. 680 et 750; **59** (1891), p. 981; **61** (1892), p. 800; **63** (1893), pp. 57, 99 et 488; **65** (1894), pp. 20, 402 et 815; **69** (1896), p. 1025; **77** (1900), p. 267; **81** (1902), pp. 177, 292, 828, 836, 1465, 1535; **83** (1903), pp. 1217, 1367; **87** (1905), p. 1491; **89** (1906), pp. 33, 849; **91** (1907), p. 806.
[797] Moureu (Ch.), Muller (P. Th.) et Varin (J.). *C. R.*, **157** (1913), p. 679.
[798] Muller (P. Th.) et Thouvenot (M.). *C. R.*, **149** (1909), p. 32.
[799] Kauffmann (H.). *Zeits. f. phys. Chem.*, **55** (1906), p. 547.
[800] Voigt (W.). *Wied. Ann.*, **67** (1899), p. 345.
[801] Becquerel (H.). *C. R.*, **125** (1897), p. 679.
[802] Siertsema (L. H.). *Proc. Amst.*, **5** (1902-1903), p. 413; *Commun. Leiden*, n° 82.
[803] Scherrer (P.). *Phys. Zeits.*, **17** (1916), p. 18.
[804] Sommerfeld (A.). *Ann. der Phys.*, **53** (1917), p. 497.
[805] Pauer (F.), *Ann. der Phys.*, **56** (1918), p. 261.
[806] Gans (R.). *Ann. der Phys.*, **65** (1921), p. 119.
[807] Havelock (T. H.). *Phil. Mag.*, **45** (1923), p. 560.
[808] de Mallemann (R.), *Journ. de Phys.*, **7** (1926), p. 295.
[809] Richardson (S. S.). *Phil. Mag.*, **31** (1916), p. 454.
[810] Cotton (A.) et Mouton (H.). *C. R.*, **145** (1907), p. 229.
[811] Langevin (P.), *le Radium*, **7** (1910), p. 249.
[812] Verdet (E.). *Ann. Chim. Phys.*, **41** (1854), p. 370; **69** (1863), p. 415.
[813] Van Schaik (W. C. L.). *Arch. Néerl.*, **17** (1882), p. 373.
[814] Joubin (P.). *Ann. Chim. Phys.*, **16** (1889), p. 78.
[815] Moreau (G.). *Ann. Chim. Phys.*, **30** (1893), p. 433; **1** (1894), p. 227.
[816] Ingersoll (L. R). *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **6** (1922), p. 663.
[817] Wiedemann (G.). *Pogg. Ann.*, **82** (1851), p. 215.
[818] Disch (J.). *Ann. der Phys.*, **12** (1903), p. 1153.
[819] Lowry (T. M.), Pickard (R. H.) et Kenyon (J.). *Journ. Chem. Soc.*, **105** (1914), p. 94.
[820] Dahlen (J.). *Zeits. f. wiss. Phot.*, **14** (1915), p. 315.
[821] Borel (A.). *C. R.*, **128** (1899), p. 1095; *Arch. Sc. Phys. Nat.*, **16** (1903), pp. 24 et 157.
[822] Lowry (T. M.). *Phil. Trans.*, **212 A** (1913), p. 261.
[823] Lowry (T. M.). *Journ. Chem. Soc.*, **105** (1914), p. 81.
[824] Ingersoll (L.). *Phys. Rev.*, **23** (1906), p. 489; *Phil. Mag.*, **11** (1906), p. 41.
[825] Landau (S.), *Phys. Zeits.*, **9** (1908), p. 417.
[826] Siertsema (L. H.). *Proc. Amst.*, **18** (1915-1916), pp. 101 et 925.
[827] Richardson (S. S.), *Phil. Mag.*, **31** (1916), p. 232.
[828] Castleman (R.) et Hulburt (E.). *Astroph. Journ.*, **54** (1921), p. 45.

[829] STEPHENS (D. J.) et EVANS (E. J.). *Phil. Mag.*, **3** (1927), p. 546.
[829bis] JONES (D. O.) et EVANS (E. J.), *Phil. Mag.*, **5** (1928), p. 593.
[830] FLATOW (E.). *Ann. der Phys.*, **12** (1903), p. 85.
[831] MACALUSO (D.) et CORBINO (O. M.). *C. R.*, **127** (1898), pp. 548 et 951; *Nuov. Cim.*, **8** (1898), p. 257; **9** (1899), p. 381; CORBINO (O. M.). *Nuov. Cim.*, **3** (1902), p. 121.
[832] WOOD (R. W.). *Phys. Rev.*, **21** (1905), p. 41; *Phil. Mag.*, **10** (1905), p. 408; **14** (1907), p. 145.
[833] WOOD (R. W.) et HACKETT (F. E.). *Astroph. Journ.*, **30** (1909), p. 339.
[834] WOOD (R. W.) et CARTER (T. S.). *Phys. Rev.*, **27** (1908), p. 107.
[835] GEIGER (L.). *Ann. der Phys.*, **23** (1907), p. 758; **24** (1907), p. 597.
[836] RIBAUD (G.). *C. R.*, **155** (1912), p. 900; *Ann. de Phys.*, **12** (1919), p. 107.
[837] WOOD (R. W.). *Phil. Mag.*, **12** (1906), p. 329; WOOD (R. W.) et RIBAUD (G.). *Journ. de Phys.*, **4** (1914), p. 378.
[838] LADENBURG (R.). *Ann. der Phys.*, **38** (1912), p. 249.
[839] WOOD (R. W.), *Phys. Zeits.*, **10** (1909), p. 466; *Phil. Mag.*, **18** (1909), p. 240.
[839bis] JONES (R. N.). *Phys. Rev.*, **32** (1928), p. 681.
[840] VOIGT (W.). *Ann. der Phys.*, **67** (1899), p. 345; **6** (1901), p. 784; **8** (1902), p. 872.
[841] NATANSON (L.). *Bull. Acad. Sc. Cracovie*, (1907), p. 316.
[842] ZEEMAN (P.). *Proc. Amst.*, **5** (1902), p. 41; HALLO (J. J.). *Arch. Néerl.*, **10** (1905), p. 148.
[843] BECQUEREL (J.). *C. R.*, **142** (1906), p. 1144; **143** (1906), pp. 709, 890, 962; **144** (1907), pp. 420 et 682; **145** (1907), pp. 795 et 916; *le Radium*, **4** (1907), pp. 107, 328, 383.
[844] BECQUEREL (J.) et KAMERLINGH ONNES (H.). *C. R.*, **146** (1908), p. 625; *Proc. Amst.*, **12** (1909-1910), p. 76; BECQUEREL (J.), KAMERLINGH ONNES (H.) et DE HAAS (W. J.). C. R., **181** (1925), p. 838.
[844bis] BECQUEREL (J.) et DE HAAS (W. J.). *Proc. Roy. Soc.*, **114** A (1927), p. 474; *C. R.*, **186** (1928), p. 1720; *Journ. de Phys.*, **9** (1928), p. 345.
[845] DU BOIS (H.) et ELIAS (J.). *Ann. der Phys.*, **27** (1908), p. 233; **35** (1911), p. 617.
[846] BECQUEREL (J.). *C. R.*, **148** (1909), p. 158.
[847] COTTON (A.). *L'Éclairage électrique*, **8** (1896), pp. 162 et 199.
[848] SIERTSEMA (L. H.). *Arch. Néerl.*, **5** (1900). p. 447; *Proc. Amst.*, **4** (1901-1902), p. 339.
[849] WOOD (R. W.). *Phys. Zeits.*, **6** (1905), p. 416; *Phil. Mag.*, **15** (1908), p. 270.
[850] ELIAS (J.). *Phys. Zeits.*, **7** (1906), p. 931; *Verh. deutsch. Phys. Ges.*, **10** (1908), p. 869; **11** (1909), p. 207; **12** (1910), p. 955; *Ann. der Phys.*, **35** (1911), p. 299.
[851] ROBERTS (R. W.), SMITH (J. H.) et RICHARDSON (S. S.). *Phil. Mag.*, **44** (1922), p. 912; ROBERTS (R. W.). *Phil. Mag.*, **49** (1925), p. 397; RICHARDS (C. E.) et ROBERTS (R. W.), *Phil. Mag.*, **3** (1927), p. 770.
[852 LADENBURG (R.). *Zeits. f. Phys.*, **34** (1925), p. 898; **46** (1927), p. 168.
[852bis] DARWIN (C. G.) et WATSON (W. H.). *Proc. Roy. Soc.*, **114** A (1927), p. 474.
[853] PFLEIDERER (W.). *Zeits. f. Phys.*, **39** (1926), p. 663; PFLEIDERER (W.) et HAGENBACH (A.). *Arch. Sc. Phys. et nat.*, **8** (1926), p. 262.
3bis] HAGENBACH (A.) et KRETHLOW (A.). *Arch. Sc. Phys. et Nat.*, **9** (1927), p. 219.

[854] Krethlow (A.). *Zeits. f. Phys.*, **42** (1927), p. 840.
[855] de Mallemann (R.). *Bull. Soc. fr. Phys.*, **8** (1927), p. 30 S.
[856] Lobach (W.). *Wied. Ann.*, **39** (1890), p. 347.
[857] Ingersoll (L. R.), *Phys. Rev.*, **28** (1909), p. 68.
[858] Righi (A.). *Mem. Ac. Bologna*, **7** (1886), p. 443; *Nuovo Cimento*, **21** (1887), pp. 36, 89; **22** (1887), p. 193; **23** (1888), p. 213; *Ann. Chim. Phys.*, **4** (1885), p. 433; **9** (1886), p. 65; **10** (1887), p. 200.
[859] Houllevigue (L.). *Journ. de Phys.*, **4** (1905), p. 396; *C. R.*, **140** (1905), p. 1093; Houllevigue (L.) et Passa (H.). *C. R.*, **141** (1905), p. 29.
[860] Harris (W.), *Phys. Rev.*, **24** (1907), p. 337.
[861] Skinner (A. C.) et Tool (A. Q.). *Phil. Mag.*, **16** (1908), p. 833; *Phys. Rev.*, **26** (1908), p. 208.
[862] Poritsky (H.). *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **12** (1926), p. 485.
[862bis] Cau (M.). *Thèse*, Paris, 1929.
[862ter] Specchia (O.). *Nuov. Cim.*, **5** (1928), p. 361.
[863] Kerr (J.). *Rep. Brit. Ass.*, 1876, p. 40; *Phil. Mag.*, **3** (1877), p. 321; **5** (1878), p. 161.
[864] du Bois (H.). *Wied. Ann.*, **39** (1890), p. 25.
[865] Barker (S. G.), *Proc. Phys. Soc. London*, **29** (1916), p. 1.
[866] Loria (S.). *Ann. der Phys.*, **38** (1912), p. 889; *Proc. Amst.*, **12** (1910), p. 835; **14** (1912), p. 970.
[867] Martin (P.). *Ann. der Phys.*, **39** (1912), p. 625; **55** (1918), p. 561. *Proc. Amst.*, **15** (1912), p. 138.
[868] Ingersoll (L. R.). *Phil. Mag.*, **11** (1906), p. 41; *Phys. Rev.*, **28** (1909). p. 68; **23** (1924), p. 115; **35** (1912), p. 312; *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **8** (1924), p. 493.
[869] Foote (P. D.). *Phys. Rev.*, **34** (1912), p. 96.
[870] Dziewulski (W.). *Phys. Zeits.*, **13** (1912), p. 642.
[871] Goldhammer (D. A.). *Wied. Ann.*, **46** (1892), p. 71; **47** (1892), p. 345; **48** (1893), p. 740; **50** (1893), p. 772; **65** (1898), p. 111; **67** (1899), p. 696.
[872] Drude (P.). *Wied. Ann.*, **46** (1892), p. 353; **48** (1893), p. 122; **49** (1893), p. 690; **52** (1894), p. 496; **62** (1897), p. 691.
[873] Wind (C. H.). *Versl. Amst.*, **3** (1894-1895), p. 82; **4** (1895-1896), p. 210; *Arch. Néerl.*, **1** (1897), p. 119.
[874] Voigt (W.). *Wied. Ann.*, **67** (1898), p. 345.
[875] Hallo (J. J.). *Proc. Amst.*, **5** (1902-1903), p. 438.
[876] Snow (C.). *Phys. Rev.*, **2** (1913), p. 29.
[877] Dziewulski (W.), *Phys. Zeits.*, **14** (1913), p. 485.
[878] Becquerel (H.). *Ann. Chim. Phys.*, **19** (1880), p. 90.
[879] Appleton (E. V.). *Proc. Phys. Soc. London*, **37** (1925), p. 160.
[880] Nichols (H. W.) et Schelleng (J. C.). *Bell. Syst. Techn. Journ.*, **4** (1925), p. 215.
[880bis] Breit (G.). *Proc. Inst. Rad. Eng.*, **15** (1927), p. 709.
[880ter] Appleton (E. V.) et Ratcliffe (J. A.). *Proc. Roy. Soc.*, **117** A (1928), p. 576.
[881] Hulburt (E. O.). *Journ. Franklin Inst.*, **201** (1926), p. 597.
[882] Pickard (G. W.), *Proc. Inst. Rad. Eng.*, **14** (1926), p. 205.

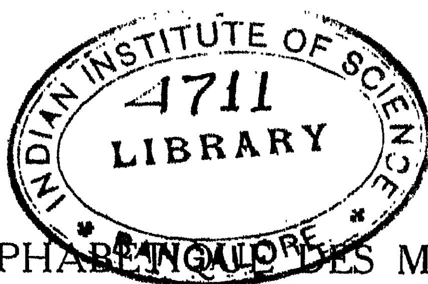


TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

(Les numéros renvoient aux paragraphes.)

A

Abiétique (acide), 116.
Absorption et dispersion rotatoire, 138 à 143; — et dispersion rotatoire cristalline, 185, 198; — des corps cholestériques, 204; — et dispersion rotatoire magnétique, 222 à 225.
Acétate d'uranyle et de sodium, 182.
Action de masse (loi d'), 152, 153, 154.
Activité optique (définition), 9.
Ahrens (prisme d'), 28, 33.
Aimantation et rotation magnétique, 211; — et réflexion de la lumière, 226.
Albumine dans les urines, 171.
Alcaloïdes, 152; — du quinquina, 156.
Alcool (rotation magnétique de mélanges d'eau et d'), 217.
Aliments (dosage des sucres dans les), 180.
Alléniques (composés), 127.
Améthyste, 140, 185, 190.
Amidon, 156.
Amplitude d'une vibration, 10; sa relation avec l'énergie, 10; avec le flux, l'éclairement, 11.
Amylique (alcool), 124.
Analyse d'un mélange de sucres, 176 à 180.
Analyseurs, 1; — des différents types, 34 à 48; montage des — à pénombre, 49, 50; — elliptiques, 97.
Angle limite de réflexion totale, 21; — de pénombre, 39, 51, 55; choix de l' — de pénombre, 40, 63.
Angström, 11.
Anisalamino-α-cinnamate d'éthyle, 215.
Anisal-camphre, 184, 185.
Anneau oculaire, 49, 50, 52.
Anormale (dispersion rotatoire), 132, 138, 143, 147 à 154; dispersion rotatoire magnétique —, 223 à 226.
Antipodes : Voir Inverses optiques.
Aragonite, 32.
Arc entre charbons, 68, 84; — au mercure, 81, 84; emploi de l' — au mercure, 82, 134, 163, 169; — au cadmium, 83; — au sodium, 78, 80; — à électrodes métalliques, 83.
Argent (emploi des raies de l'), 83.
Arsenic asymétrique, 125.
Asparagine, 118, 120, 151, 175.
Astigmatisme des polariseurs, 25.
Asymétrie (produit d'), 128; — induite, 129.
Asymétriques (atomes), 124 à 127.
Atropine, 120.
Axe optique du spath, 5; — du quartz, 7; — des cristaux biaxes, 183.
Axes d'un quart d'onde, 90.
Azotate de sodium, 25.
Azote asymétrique, 125; rotation magnétique de l' —, 213, 214.
Azoteux (oxyde), 214.
Azoxyanisol (para), 201, 205.

B

Bases des échelles saccharimétriques, 158 à 160; correction de —, 165, 166.
Becquerel (formule de), 219.
Benzile, 182, 184.
Benzylidène-camphre, 184, 185.
Betteraves (essai des), 161, 175.
Biaxes (pouvoir rotatoire des cristaux), 183 à 185, 191, 194.
Bichromate (emploi d'un filtre de —), 48, 58, 63, 79, 163, 168; rotation magnétique du —, 209, 214.
Bière (dosage des sucres dans la), 178.

Biot : loi de —, 106 à 112, 149 à 154; formule de dispersion de —, 132.
Biquartz de Soleil, 45, 59, 181.
Biréfringence du spath, 5, 19, 20, 31; du quartz, 7, 18; — dans le compensateur de Soleil, 60, 189; — des cristaux actifs, 186 à 194; — des glaces, 66, 96; — circulaire, 103; — elliptique, 186; — circulaire magnétique, 208; — accidentelle des corps actifs, 192, 194; — accidentelle et rotation magnétique, 215; — magnétique, 220.
Bolométriques (mesures), 87.
Bonbons (dosage des sucres dans les), 180.
Bore asymétrique, 125.
Bornéol, 117, 146; éthers du —, 128.
Brewster (loi de), 3; incidence —ienne, 3.
Bromate de sodium, 182, 197, 200.
Brome, 223.
Bromoforme, 206.
Bromosuccinique (acide), 121.

C

Cadmium (emploi des raies du), 83.
Calcite, Voir Spath.
Camphocarboxylique (acide), 119.
Camphoquinone, 141.
Camphre, 105, 111, 120, 144, 147, 155, 156; cristaux de —, 182, 184, 185; biréfringence accidentelle du —, 192; rotation magnétique du —, 221.
Cannes (essais des), 161.
Carbone asymétrique, 124, 126.
Carbures d'hydrogène, 218, 220.
Carvone, 192.
Catalyseurs, actions sur les inverses optiques, 119, 120.
Centre de gravité optique, 75; — de la lumière du sodium, 80; — des raies du mercure, 82.
Cercle oculaire, 49, 50, 52.
Cercles divisés, 34, 53, 54.
Cérium (sels de), 209.
Champ d'un prisme polariseur, 23, 24, 25, 29, 30.
Champ magnétique (production du), 212, 213.
Champ normal (prismes à), 28.
Changement d'état et pouvoir rotatoire, 105; — et pouvoir rotatoire magnétique, 214, 215.
Charge-type en saccharose, 157 à 160; — pour les autres sucres, 168, 169.
Chemin optique, 13.
Chlorate d'argent, 182.
Chlorate de sodium, 104, 182, 184, 185, 196, 198, 200.
Chlorhydrique (acide), 206, 217.
Chloro-iodo-méthane-sulfonique (acide), 124.
Chlorure de cobalt, 225; — ferrique 211, 217; — de potassium, 215, — de sodium, 215.
Chocolats (dosage des sucres dans les), 180.
Cholestérine (benzoate de), 201, 204, 205; acétate de — 205.
Cholestériques (corps) : pouvoir rotatoire, 201 à 205; pouvoir rotatoire magnétique, 215.
Chromate de potassium, 209.
Cinabre, 182, 185, 200.
Clarification des solutions de sucres, 161; — des urines, 171; — du lait, de la bière, 178; — du vin, 179.
Clerget (réaction et diviseur de), 172 à 176.
Cobalt, 209, 211, 226; sels de —, 209, 225.
Cobalti-trioxalate de potassium, 127.
Cocaïne, 156.
Collage des prismes polariseurs, 29, 30.
Colophane, 205.
Colorés (dispersion rotatoire des corps), 138 à 143.
Combinaison de deux substances actives, 119; — avec le solvant, 152.
Compensateur de Soleil, 56; — double, 56; défauts et qualités, 60; contrôle et étalonnage, 62; influence de la température, 60, 61, 104; influence de l'obliquité des rayons, 189.
Complexe (dispersion rotatoire), 148.
Complexes (sels — inorganiques), 118, 127, 130, 131, 142.
Concentration d'une solution ou d'un mélange, 107; influence sur le pou-

voir rotatoire, 111, 149 à 154; corrections de — dans les dosages, 164, 166, 169, 170, 172, 174; influence sur le pouvoir rotatoire magnétique, 217.
Confiseries, confitures (dosage des sucres dans les), 180.
Construction des polarimètres, 53, 54; — des saccharimètres, 59, 60; — des monochromateurs, 72; — des lames quart d'onde, 90.
Contrôle des compensateurs, 62.
Corrections dans les dosages de saccharose : — de température, 61, 104, 110, 162, 166, 167; autres — 163 à 167; — dans les dosages par inversion, 174; — dans les dosages de glucose, 169; — dans les dosages des autres sucres, 170; — du précipité dû au sous-acétate, 161; — relatives aux lames quart d'onde, 96.
Corrosion (figures de), 116, 196.
Cotton (effet), 138 à 142, 204, 225.
Couleurs de polarisation rotatoire, 9, 45, 181, 189, 190, 221; — diffusées par les corps cholestériques, 202, 204.
Cristallisation des racémiques, 118.
Cristaux actifs, 182, 183, 184; — actifs mixtes, 182; — actifs absorbants, 194; — liquides, 201; rotation magnétique des — 215, 224.
Cubiques (cristaux actifs), 182.
Cuivre (emploi des raies du), 83.
Cyanobenzolaminocinnamate d'amyle, 201, 202, 204, 205.

D

Dédoublement des racémiques, 118 à 120.
Degré saccharimétrique, 53, 57, 157 à 160.
Demi-onde (lame), 47, 48; polarimètre à lame —, 53; saccharimètre à lame —, 59; ellipticité de la lumière transmise par une lame —, 193.
D[illegible] (corps cholestériques), 202.
D[illegible]e, 180.
[illegible]xtrogyres (substances), 101.
Diacétylphénolphtaléine, 182.
Diagramme de Biot-Lowry, 132, 133, 135; — de Darmois, 145, 146, 150; — d'Yvon, 166, 169.
Diamagnétiques (rotation magnétique des corps), 209, 220.
Diamètre apparent des plages, 49, 50, 74.
Diaphragmation des faisceaux, 49; — dans les polarimètres, 52; — dans les saccharimètres, 59, 60; — dans les spectroscopes, 69; — dans les monochromateurs, 71, 74.
Dichroïques (cristaux), 7.
Dichroïsme circulaire : mesure du —, 95 à 99; définition et lois du —, 138 à 142; — cristallin, 185; — des corps cholestériques, 204; — magnétique, 225, 226.
Didyme (sels de), 209.
Diffraction, 12.
Diphénylméthylène-camphre, 225.
Disparition de franges (analyseur à), 38; — dans un spectre, 69.
Dispersion anormale de réfraction, 138, 140, 224.
Dispersion des axes, 183.
Dispersion rotatoire : existence de la —, 9; — des sucres, 58; mesure de la —, 68 à 87; emploi de la — pour les dosages, 109; règles et anomalies de la —, 132 à 154; — cristalline, 185, 198; — des corps cholestériques, 204; — magnétique, 221 à 226.
Dissociation électrolytique, 142, 150, 151.
Dissolutions : Voir Solutions.
Dissymétrie des cristaux actifs, 195 à 200; — des corps cholestériques, 201, 205.
Dissymétrie moléculaire, 101, 115, 116, 127, 130; — et dissymétrie cristalline, 116; — et pouvoir rotatoire cristallin, 184.
Dithionates, 182, 184.
Diviseur de Clerget, 172 à 175, 176.
Dosages polarimétriques (principe des), 109, 155; — des bornéols, 146; — des pinènes, 146; — du glucose, 168, 169, 171; — directs du saccharose, 157 à 167; — du saccharose par inversion, 172 à 175; — des divers sucres, 168 à 171, 176 à 180; — de divers corps, 155, 156.

Biot : loi de —, 106 à 112, 149 à 154; formule de dispersion de —, 132.
Biquartz de Soleil, 45, 59, 181.
Biréfringence du spath, 5, 19, 20, 31; — du quartz, 7, 18; — dans le compensateur de Soleil, 60, 189; — des cristaux actifs, 186 à 194; — des glaces, 66, 96; — circulaire, 103; — elliptique, 186; — circulaire magnétique, 208; — accidentelle des corps actifs, 192, 194; — accidentelle et rotation magnétique, 215; — magnétique, 220.
Bolométriques (mesures), 87.
Bonbons (dosage des sucres dans les), 180.
Bore asymétrique, 125.
Bornéol, 117, 146; éthers du —, 128.
Brewster (loi de), 3; incidence —ienne, 3.
Bromate de sodium, 182, 197, 200.
Brome, 223.
Bromoforme, 206.
Bromosuccinique (acide), 121.

C

Cadmium (emploi des raies du), 83.
Calcite, Voir Spath.
Camphocarboxylique (acide), 119.
Camphoquinone, 141.
Camphre, 105, 111, 120, 144, 147, 155, 156; cristaux de —, 182, 184, 185; biréfringence accidentelle du —, 192; rotation magnétique du —, 221.
Cannes (essais des), 161.
Carbone asymétrique, 124, 126.
Carbures d'hydrogène, 218, 220.
Carvone, 192.
Catalyseurs, actions sur les inverses optiques, 119, 120.
Centre de gravité optique, 75; — de la lumière du sodium, 80; — des raies du mercure, 82.
Cercle oculaire, 49, 50, 52.
Cercles divisés, 34, 53, 54.
Cérium (sels de), 209.
Champ d'un prisme polariseur, 23, 24, 25, 29, 30.
Champ magnétique (production du), 212, 213.
Champ normal (prismes à), 28.
Changement d'état et pouvoir rotatoire, 105; — et pouvoir rotatoire magnétique, 214, 215.
Charge-type en saccharose, 157 à 160; — pour les autres sucres, 168, 169.
Chemin optique, 13.
Chlorate d'argent, 182.
Chlorate de sodium, 104, 182, 184, 185, 196, 198, 200.
Chlorhydrique (acide), 206, 217.
Chloro-iodo-méthane-sulfonique (acide), 124.
Chlorure de cobalt, 225; — ferrique 211, 217; — de potassium, 215, — de sodium, 215.
Chocolats (dosage des sucres dans les), 180.
Cholestérine (benzoate de), 201, 204, 205; acétate de — 205.
Cholestériques (corps) : pouvoir rotatoire, 201 à 205; pouvoir rotatoire magnétique, 215.
Chromate de potassium, 209.
Cinabre, 182, 185, 200.
Clarification des solutions de sucres, 161; — des urines, 171; — du lait, de la bière, 178; — du vin, 179.
Clerget (réaction et diviseur de), 172 à 176.
Cobalt, 209, 211, 226; sels de —, 209, 225.
Cobalti-trioxalate de potassium, 127.
Cocaïne, 156.
Collage des prismes polariseurs, 29, 30.
Colophane, 205.
Colorés (dispersion rotatoire des corps), 138 à 143.
Combinaison de deux substances actives, 119; — avec le solvant, 152.
Compensateur de Soleil, 56; — double, 56; défauts et qualités, 60; contrôle et étalonnage, 62; influence de la température, 60, 61, 104; influence de l'obliquité des rayons, 189.
Complexe (dispersion rotatoire), 148.
Complexes (sels — inorganiques), 118, 127, 130, 131, 142.
Concentration d'une solution ou d'un mélange, 107; influence sur le pou-

voir rotatoire, 111, 149 à 154; corrections de — dans les dosages, 164, 166, 169, 170, 172, 174; influence sur le pouvoir rotatoire magnétique, 217.
Confiseries, confitures (dosage des sucres dans les), 180.
Construction des polarimètres, 53, 54; — des saccharimètres, 59, 60; — des monochromateurs, 72; — des lames quart d'onde, 90.
Contrôle des compensateurs, 62.
Corrections dans les dosages de saccharose : — de température, 61, 104, 110, 162, 166, 167; autres — 163 à 167; — dans les dosages par inversion, 174; — dans les dosages de glucose, 169; — dans les dosages des autres sucres, 170; — du précipité dû au sous-acétate, 161; — relatives aux lames quart d'onde, 96.
Corrosion (figures de), 116, 196.
Cotton (effet), 138 à 142, 204, 225.
Couleurs de polarisation rotatoire, 9, 45, 181, 189, 190, 221; — diffusées par les corps cholestériques, 202, 204.
Cristallisation des racémiques, 118.
Cristaux actifs, 182, 183, 184; — actifs mixtes, 182; — actifs absorbants, 194; — liquides, 201; rotation magnétique des — 215, 224.
Cubiques (cristaux actifs), 182.
Cuivre (emploi des raies du), 83.
Cyanobenzolaminocinnamate d'amyle, 201, 202, 204, 205.

D

Dédoublement des racémiques, 118 à 120.
Degré saccharimétrique, 53, 57, 157 à 160.
Demi-onde (lame), 47, 48; polarimètre à lame —, 53; saccharimètre à lame —, 59; ellipticité de la lumière transmise par une lame —, 193.
D[illegible] (corps cholestériques), 202.
D[illegible]e, 180.
Dextrogyres (substances), 101.
Diacétylphénolphtaléine, 182.
Diagramme de Biot-Lowry, 132, 133, 135; — de Darmois, 145, 146, 150; — d'Yvon, 166, 169.
Diamagnétiques (rotation magnétique des corps), 209, 220.
Diamètre apparent des plages, 49, 50, 74.
Diaphragmation des faisceaux, 49; — dans les polarimètres, 52; — dans les saccharimètres, 59, 60; — dans les spectroscopes, 69; — dans les monochromateurs, 71, 74.
Dichroïques (cristaux), 7.
Dichroïsme circulaire : mesure du —, 95 à 99; définition et lois du —, 138 à 142; — cristallin, 185; — des corps cholestériques, 204; — magnétique, 225, 226.
Didyme (sels de), 209.
Diffraction, 12.
Diphénylméthylène-camphre, 225.
Disparition de franges (analyseur à), 38; — dans un spectre, 69.
Dispersion anormale de réfraction, 138, 140, 224.
Dispersion des axes, 183.
Dispersion rotatoire : existence de la —, 9; — des sucres, 58; mesure de la —, 68 à 87; emploi de la — pour les dosages, 109; règles et anomalies de la —, 132 à 154; — cristalline, 185, 198; — des corps cholestériques, 204; — magnétique, 221 à 226.
Dissociation électrolytique, 142, 150, 151.
Dissolutions : Voir Solutions.
Dissymétrie des cristaux actifs, 195 à 200; — des corps cholestériques, 201, 205.
Dissymétrie moléculaire, 101, 115, 116, 127, 130; — et dissymétrie cristalline, 116; — et pouvoir rotatoire cristallin, 184.
Dithionates, 182, 184.
Diviseur de Clerget, 172 à 175, 176.
Dosages polarimétriques (principe des), 109, 155; — des bornéols, 146; — des pinènes, 146; — du glucose, 168, 169, 171; — directs du saccharose, 157 à 167; — du saccharose par inversion, 172 à 175; — des divers sucres, 168 à 171, 176 à 180; — de divers corps, 155, 156.

Double réfraction : Voir Biréfringence.
Drude (formules de dispersion de), 133, 135, 141, 147; formules de dispersion rotatoire magnétique de —, 222.
Du Bois (loi de), 211.
Durée d'établissement de la rotation magnétique, 206.

E

Eau (rotation magnétique de l'), 206, 209; constante de Verdet de l' — 212, 214; dispersion rotatoire magnétique de l' —, 222.
Échelle saccharimétrique, 53, 57, 157 à 160.
Éclairage des polarimètres, 52; — des saccharimètres, 58, 60, 63, 163; — des divisions, 53, 54, 57.
Écrans colorés, 76, 77; — pour la raie D, 79; — pour les raies du mercure, 81.
Électrolytique (dissociation), 142, 150, 151.
Électrons, 131, 135, 141, 142, 143, 219, 225, 227; nombre d' — actifs dans la rotation magnétique, 220.
Ellipticité des vibrations, 88; mesure de l' — 91, 95 à 99; — transmises par un corps actif absorbant, 138 à 142; — transmises par un cristal actif, 186 à 193; — transmises et réfléchies par un corps ferromagnétique aimanté, 226.
Empilements de lamelles, 199.
Émulsine, 120.
Énantiomorphes (cristaux), 116, 195, 196.
Énergie d'une vibration, 10.
Enzymes, 120.
Erreurs de pointé, 35, 36, 37, 40, 54, 57, 59, 60; voir *Pointés* (précision des); — dues à l'inégalité d'absorption des plages, 39; — dues au défaut de parallélisme, 50; — dues à la biréfringence des glaces, 66; — dues à l'ellipticité des vibrations, 94; — dans les mesures sur une substance absorbante, 93; — dues aux lames demi-onde, 48, 75; — dues aux lames quart d'onde, 96; — en spectropolarimétrie, 73, 75, 76; — dans l'emploi de la lumière du sodium, 79, 80; — dans l'emploi des raies du mercure, 82; — sur les rapports de dispersion, 134; — dans les dosages saccharimétriques, 167, 175; — dues au précipité de sous-acétate, 161; — dans le calcul de la constante de Verdet, 216, 217.
Essence de citron, 101, 132 (voir aussi Limonène).
Essence d'orange, 105.
Essences de térébenthine, 9, 101, 105, 107, 109, 111, 132, 146, 152, 156, 221; Voir aussi Pinènes.
Étain asymétrique, 125.
Étalonnage des compensateurs, 62.
Éthylène-diamine (sulfate d'), 182.
Étincelles (emploi d' — comme source d'ultra-violet), 84.
Exaltation du pouvoir rotatoire, 128.
Extinction (sensibilité des pointés par), 35; indice d' —, 139.

F

Fehling (dosages par la liqueur de) 176 à 180.
Fer, 209, 211, 226; sels de —, 209, 225.
Fermentations, 120.
Ferricyanure de potassium, 225.
Ferrique (chlorure), 211, 217.
Ferromagnétiques (propriétés optiques des corps), 209, 211, 226.
Figures de corrosion, 116, 196.
Figures d'interférences des cristaux actifs, 189 à 191.
Filtration des solutions de sucre, 161.
Filtres de Landolt, 76; — de Lippich, 79; — pour les raies du mercure, 81.
Flint, 86, 206, 210.
Formiate de plomb, 184; — de strontium, 184, 196.
Formules de dispersion rotatoire, 132 à 136, 141, 143, 147; — [illegible]tique, 221, 222.
Foucault (prisme de), 24.
Française (échelle saccharimétrique), 158.

Franges (pointés de), 37, 69; disparition de —, 38, 69; — de Lippich, 27, 36.
Fraudes de l'essence de térébenthine, 156; — du vin, 179; — des matières alimentaires sucrées, 180.
Fréquence d'une vibration, 10; voir Période.
Fresnel (formules de), 3; miroirs de —, 11; parallélépipède de —, 96.
Fusion des racémiques, 118.

G

Galactose, 126, 178.
Gaz (rotation magnétique des), 213, 221; rotation magnétique des gaz liquéfiés, 207.
Glaces de fermeture, 66; — pour l'ultraviolet, 84; erreurs produites par les — dans les mesures d'ellipticité, 96; rotation magnétique des —, 212, 213.
Glan (prisme de), 24, 28; calcul du champ du prisme de —, 30.
Glazebrook (prisme de), 28; calcul du champ du prisme de —, 29.
Glucose, 110, 113, 114, 126, 154; dosage du — 168, 169, 171, 176 à 180.
Glucosides, 113, 120, 156.
Graduation des polarimètres, 53, 54; — des saccharimètres, 59, 60, 62, 157 à 160; correction de —, 165, 169.
Guanidine (Carbonate de), 182.

H

Hémiédrie des cristaux de substances actives, 116; — des cristaux actifs, 195, 196.
Hérapathite, 7.
Hertziennes (rotation naturelle des ondes), 130; rotation magnétique des ondes —, 227.
Hexagonal (cristaux actifs du système), 182.
Homocentrique (champ), 26.
Huygens (construction d'), 13; construction d' — pour un cristal uniaxe, 20.
Hydrogène, 213, 223.
Hydrolyse, 151.
Hyoscyamine, 121.

I

Impuretés (influence des — sur le pouvoir rotatoire), 111, 167, 175.
Indices d'extinction, 139, 204.
Indices de réfraction, 13; — d'un cristal, 18; — du quartz, 18; — du spath, 18; — pour les vibrations circulaires, 102, 103; — dans le champ magnétique, 208, 210, 219; — au voisinage d'une bande d'absorption, 138, 140, 224.
Infra-rouge (mesures dans l'), 86, 87.
Inosites, 127.
Interférences en général, 11; — de la lumière polarisée, 17; — des vibrations circulaires, 103, 208, 227; figures d' — des cristaux actifs, 189 à 191.
Internationale (échelle saccharimétrique), 160.
Interverti (sucre), voir Sucre interverti.
Inverses optiques, 101, 115; séparation des — 118 à 120; formules des —, 124, 126, 127; dispersion d'un mélange d' — 144.
Inversion (tubes à), 65, 110, 173; dosage du saccharose par —, 172 à 180.
Inversion de Walden, 122.
Invertine, 120, 175.
Iode, 223.
Iodique (acide), 184, 191.
Isomérie des glucoses, 113; — des sucres, 126; — des acides tartriques, 126; — dynamique, 154.

K

Kerr (phénomène électro-optique de), 192, 220; phénomène magnéto-optique de —, 226.

L

Lactate de zinc, 101.
Lactose, 168, 170, 177, 178.

Lait (dosage des sucres dans le), 178.
Lame demi-onde : voir Demi-onde; — quart d'onde : voir Quart d'onde.
Lamellaire (structure), 199.
Lampes à sodium, 78; — à mercure, 81, 84; — pour saccharimètres, 63; — pour l'infrarouge, 86.
Landolt (filtres de) 76; polarimètre de —, 54.
Lanthane (sels de), 209.
Largeur des bandes spectrales en spectropolarimétrie, 74, 75; — des raies monochromatiques, 80, 81, 82.
Laurent (polarimètre de), 53; saccharimètre de —, 59.
Lévogyres (substances), 101.
Lévulose, 110; dosage du —, 168, 170, 176 à 180.
Liaison mobile, 154; double —, 128
Ligne de séparation, 41; — dans le prisme de Lippich, 43.
Lignes d'oscillation, 26.
Lignes neutres, 90.
Limonène, 101, 105, 120, 137, 221.
Lipase, 120.
Lippich (frange de), 27; analyseur de —, 43; polariseur de —, 51, 60; — quartz, 44; filtre de —, 79.
Liqueurs (dosage des sucres dans les), 180.
Lithium (emploi de la raie du), 83; rotation magnétique de la vapeur de —, 223.
Longueur d'onde d'une vibration, 10; — des vibrations lumineuses, 11, 13; — de la radiation du sodium, 79, 80; — des radiations de l'arc au mercure, 81, 82; — de diverses radiations monochromatiques, 83.
Lumière naturelle, 2, 17; — polarisée, 2, 14, 17.
Lumière parasite (influence sur la précision des pointés), 35, 40; — en spectropolarimétrie, 71, 73, 77.
Lunette d'observation des polarimètres, 50, 52.

M

Magnétite, 226.
Malates neutres, 151.
Malique (acide), 121, 122, 124, 151, 153, 154.
Malonamide, 197.
Maltose, 168, 170, 177, 178.
Malus (loi de), 8, 16.
Manganèse (sels de), 209.
Marche des rayons dans les polarimètres, 49, 50, 52; — dans les saccharimètres, 59, 60, 61; — dans les spectropolarimètres, 69, 71, 72.
Mélanges (rotation des), 106 à 109; dispersion rotatoire des —, 142, 144 à 148; — de sucres, 176 à 180; rotation magnétique des —, 216, 217.
Mélasses, 161, 175, 176, 177.
Menthone, 144.
Mercure (production et emploi des radiations du —), 81, 82, 84, 163, 166, 169; rotation magnétique de la vapeur de —, 223.
Mésomorphes (pouvoir rotatoire des corps), 201 à 205.
Microphotomètre, 85.
Micropolarisation, 65.
Miels (dosage des sucres dans les), 180.
Millimicron, 11.
Mise au point dans les analyseurs à pénombre, 41; — dans les polarimètres, 50, 52, 55; — dans les saccharimètres, 61.
Mise au zéro des polarimètres, 53, 55, 66; des saccharimètres, 59, 60, 61.
Mohr (centimètre cube de), 159.
Moléculaire (pouvoir rotatoire), 106, 128, 129; pouvoir rotatoire magnétique —, 210, 218.
Molybdomalate d'ammonium, 154, 184, 185.
Monochromateurs, 71 à 74; — pour l'ultra-violet, 85; — pour l'infrarouge, 86; emploi des — avec des sources monochromatiques, 77, 79, 81, 82.
Monochromatique (sources de lumière), 77 à 83.
Mutarotation, 113, 114.

N

Natanson (règle de), 140, 204.
Négatifs (corps), 209.
Nématique (état), 201, 205.
Nickel, 209, 211, 226; sels de —, 209, 225.
Nicol (prisme de), 22; champ du —, 23; — à faces normales, 25; champ homocentrique du —, 26; — coupé, 42.
Nicotine, 101, 105, 152, 155, 156.
Nitrates énantiomorphes, 196.
Nitrocamphre, 154.
Normale (dispersion rotatoire), 132 à 137, 148.
Nörremberg (appareil de), 1.

O

Observation visuelle, 50; — à l'oculaire fluorescent, 85; — photographique, 85, 87; — photoélectrique, 85; — radiométrique, 87.
Œil (propriétés de l'), 40, 50.
Orientation dans le champ magnétique, 220, 225.
Oxalate d'octyle, 135.
Oxygène, 209, 213, 214, 225.

P

Parallélisme des faisceaux, 50.
Paramagnétisme et rotation magnétique, 209, 215, 220, 225.
Parisite, 215.
Pasteur (loi de), 115, 116, 196, 198.
Pellet (tube de), 65.
Pénombre (analyseur à), 39 à 50; angle de —, 39, 51, 55; choix de l'angle de —, 40, 63; emploi de la — avec un spectre cannelé, 70; emploi de la — dans l'ultra-violet, 85; emploi de la — dans l'infra-rouge, 87.
Pentaérythrite, 126.
Periodate de sodium, 182.
Période d'une vibration, 10; — propre des électrons, 135, 143, 227.
Phase d'une vibration, 10; différence de — dans la propagation, 10, 13; différence de — dans la traversée d'une lame cristalline, 18; différence de — entre les vibrations circulaires, 102; différence de — entre les vibrations elliptiques, 187, 188; perte de — à la réflexion, 226.
Phénylglycolique (acide), 119, 123.
Phosphore asymétrique, 125.
Photoélectriques (méthodes), 85.
Photographiques (méthodes), 85.
Photomètres à polarisation, 8.
Piézoélectricité, 116.
Piles de glaces, 4; — de lamelles cristallines, 199.
Pinènes, 109, 117, 144, 146, 192, 221.
Plages (analyseurs à deux), 39 à 48; analyseurs à trois et quatre —, 41; diamètre apparent des —, 49, 50, 74.
Plans de Grandjean, 201 à 205.
Plan de polarisation, 2, 15; — dans la double réfraction, 6.
Plan de section principale, 5.
Plan de vibration, 15; — des rayons transmis par un nicol, 22, 26; — des rayons transmis par un glazebrook, 28.
Plaque-type, 57, 62, 104, 158, 160.
Pointés par extinction, 35; — de la frange de Lippich, 36; — de cannelures dans un spectre, 69; analyseur à — de franges, 37, 85; exécution des — polarimétriques, 39, 55; précision des — polarimétriques, 40, 54, 74; exécution des — saccharimétriques, 61; précision des — saccharimétriques, 57, 59, 60; précision des — polarimétriques dans l'ultra-violet, 85; précision des — polarimétriques dans l'infra-rouge, 87; erreurs de —, voir Erreurs; — du grand axe d'une vibration elliptique, 94.
Polarimètres, 49 à 55; emploi des — à la mesure des dichroïsmes, 99.
Polarisation par réflexion, 1, 3, 15; — par réfraction, 4; — par double réfraction, 6, 7; — dans l'ultra-violet, 84; — dans l'infra-rouge, 86; — par un spectroscope, 72.

Polarisation rotatoire (son existence) 9; — moléculaire, 100 à 112; — des ondes hertziennes, 130; — cristalline, 181 à 205; — magnétique, 206 à 227.
Polariscope de Senarmont, 37; — de Savart, 38.
Polariseurs, 1 à 6; — à réflexion totale, 22 à 30; — à pénombre, 51, 53; — à double image, 31 à 33; — pour l'ultra-violet, 84; — pour l'infra-rouge, 86.
Polaristrobomètre de Wild, 38.
Polymérisation, 153.
Positifs (corps), 209.
Potassium, 223.
Pouvoir réducteur des sucres, 177.
Pouvoir rotatoire, 9; — spécifique, 105, 106, 107; variations du — avec les conditions physiques, 105, 110 à 112, 149 à 154; — moléculaire, 106; — et formule chimique, 124 à 129; — et structure de la molécule, 130, 131; — apparent d'un mélange, 144; — du saccharose, 165; — de divers sucres, 168, 170; — cristallin, 184, 198; — des corps cholestériques, 203 à 205; — magnétique, 210; — magnétique et constitution chimique, 218.
Précision des mesures : voir Erreurs ou Pointés.
Prisme à déviation constante, 72; — autocollimateur, 72.
Prismes biréfringents, 31 à 33; emploi des — dans l'ultra-violet, 84; emploi des — aux mesures bolométriques, 87.
Prismes polariseurs ou analyseurs : Voir Polariseurs.
Produit d'asymétrie, 128.
Propagation de la lumière, 10, 12; — dans un cristal, 18, 19; — dans un milieu actif isotrope, 102; — dans un cristal actif, 186 à 194; — dans un champ magnétique, 208.
Propagation des ondes hertziennes courtes dans l'atmosphère terrestre, 227.
Propylisopropylcyanoacétique (acide), 128.
Pseudoracémiques, 117.
Pupille de l'œil, 50, 74.
Purification des radiations, 77; — du sodium, 79; — du mercure, 81.
Pyroélectricité, 116.
Pyroxyles, 156.

Q

Quadratique (cristaux actifs du système), 182.
Quart d'onde (lame), 90; propriétés des lames —, 91, 92; emploi des lames — à l'étude des vibrations elliptiques, 95 à 99.
Quartz (biréfringence du), 7; polariseurs en —, 33; lames demi-onde en —, 47; emploi d'appareils en — pour l'ultra-violet, 84; emploi d'appareils en — pour l'infra-rouge, 86; — droit et gauche, 9, 100; couleurs de polarisation rotatoire du —, 181, 189, 190; rotation par mm produite par le — suivant l'axe, 100; influence de la température sur la rotation du —, 104; dispersion rotatoire du —, 136, 137; polarisation rotatoire en dehors de l'axe et figures d'interférences du —, 186 à 194; hémiédrie du —, 196; structure cristalline du —, 198 à 200; — fondu, 184, 198; — améthyste, 140, 185, 190; — comprimé, 192; rotation magnétique du —, 215, 221.
Quinamine, 151.
Quinidine, 119.
Quinine, 119, 151.
Quinquina (alcaloïdes du), 156.

R

Racémiques, 117 à 123; pseudo —, 117; — actifs, 117; — partiels, 119; acide racémique, voir Tartrique (acide).
Racémisation, 121, 122.
Radiométriques (méthodes), 87.
Raffinose, 168, 176, 177.
Raies employées en polarimétrie, 83.
Rapport de dispersion, 134, 137; — du saccharose, 163; — cristalline, 185; — magnétique, 221.

Rayons ordinaires et extraordinaire, 5, 19.
Rayons X et structure cristalline, 196, 199, 200; action des — sur la rotation magnétique, 206.
Réflexion (polarisation par), 1, 3, 15, 84, 86; — totale dans le spath, 21; — sélective des corps cholestériques, 202; effet de la — sur la rotation naturelle, 190; effet de la — sur la rotation magnétique, 207; — sur un pôle d'aimant, 226.
Réfraction (polarisation par), 4; double —, voir Biréfringence; — d'une onde, 13; — cristalline, 20.
Retard, voir Phase (différence de).
Rhamnose, 152, 194.
Rhodo-trioxalate de potassium, 185.
Rhomboédrique (cristaux actifs du système), 182.
Rochon (prisme de), 33.

S

Saccharimètres, 57 à 61.
Saccharimétrie, 157 à 180.
Saccharimétrique (échelle et degré), 53, 57, 157 à 160.
Saccharose, 9, 109, 110, 111, 132, 133, 201; valeurs du pouvoir rotatoire du —, 164, 165; dosage du —, 157 à 167, 172 à 180; pouvoir rotatoire cristallin du —, 183, 184, 185, 191, 194.
Santonique (acide), 197.
Scopolamine, 121.
Seignette (sel de), 183.
Sélénium asymétrique, 125.
Sel gemme 86, 215.
Senestres (corps), 202.
Sens de la rotation magnétique, 207.
Sensibilité des analyseurs à pénombre 40, 48, 49; — voir : Erreurs de pointé, Pointés (précision des).
Séparation des inverses optiques, 118 à 120.
Silicium asymétrique, 125.
Sirops (dosage des sucres dans les), 180.
Sodium (lumière du), 78 à 80; rotation magnétique de la vapeur de —, 223, 224.
Soleil (emploi du — comme source de lumière), 68, 84.
Soleil (compensateur de), voir Compensateur; biquartz de —, 45; saccharimètre de —, 50.
Solutions (lois de la rotation des —), 106 à 112; anomalies de la rotation des —, 149 à 154; préparation des — de sucre, 161; calcul des concentrations des sucres dans les —, 171, 178, 179; rotation magnétique des — 216, 217; dispersion rotatoire magnétique des — paramagnétiques, 225.
Soufre asymétrique, 125.
Sources de lumière blanche, 63, 68; — monochromatique, 77 à 83; — ultra-violette, 84; — infra-rouge, 86; correction de — dans le dosage du saccharose, 163, 166, 167; correction de — dans le dosage du glucose, 169.
Spath (biréfringence du), 5, 6; propagation de la lumière dans le —, 18, 19; réfraction et réflexion totale dans le —, 20, 21; polariseurs en —, 22 à 33; emploi du — dans l'ultraviolet, 84; emploi du — dans l'infra-rouge, 86; rotation magnétique du —, 215.
Spectre cannelé, 69, 181; double —, 70; — ultra-violet, 85.
Spectre de rotation magnétique, 223.
Spectropolarimètres, 71, 74.
Sphérolites, 197, 205.
Spirales d'Airy, 190, 191; — de Pocklington, 191.
Stéréochimie, 124 à 131.
Structure des cristaux actifs, 196 à 200; — de la molécule active, 130, 131, 154; — des corps mésomorphes actifs, 205.
Strychnine (sulfate de), 182, 184.
Sucre de canne, voir Saccharose.
Sucre interverti, 110, 132; valeurs du pouvoir rotatoire et dosage du —, 168, 170; dosage du — dans un mélange de sucres, 176 à 180; pouvoir rotatoire du — en présence d'acide chlorhydrique, 174.
Sucres (isomérie des), 126; pouvoirs

rotatoires moléculaires des —, 129; pouvoirs rotatoires spécifiques des —, 168, 170; pouvoirs réducteurs des —, 177; dosage des —, 168 à 171; analyse des mélanges de —, 176 à 180.
Sulfate de lithium, 217; — de magnésium, 184; — de nickel, 185; — double de potassium et de lithium, 182.
Sulfoantimoniate de sodium, 182.
Sulfure de carbone, 206, 209, 215, 220; constante de Verdet du —, 210, 212, 214.
Superposition optique, 129, 143, 148.
Surface de gyration, 194.
Surface d'onde, 12; — dans un cristal uniaxe, 18; — dans un cristal actif uniaxe, 189; — dans un cristal actif biaxe, 191; — dans le champ magnétique, 210.
Symétrie du spath, 5; — d'une vibration lumineuse, 14, 17; — des molécules actives, 115, 127; — des cristaux actifs, 195; — des phénomènes de rotation magnétique, 207.
Synthèse dissymétrique, 123.

T

Tartrate d'ammonium, 184, 185; — de rubidium, 182, 184; — double de sodium et d'ammonium, 116, 117, 118; —s alcalins, 150, 151, 154; — double de chrome et de potassium, 95, 138, 141; — d'éthyle, 117, 192, 221; — de propyle, 152; — de cinchonicine, 119, 121; — de strychnine, 119.
Tartrique (acide), 101, 110, 112, 115, 132, 197; — et acide racémique, 117, 118, 120, 121; formules des —s, 126; étude des anomalies de l' —, 149 à 154; pouvoir rotatoire cristallin de l' —, 150, 191.
Teinte sensible, 45, 181.
Température (influence de la) : appareils pour l'étude de l' —, 67; — sur la rotation du quartz, 61, 104, 162; — sur la rotation des liquides, 105; — sur la rotation des solutions, 110, 149 à 154; — sur la dispersion rotatoire, 137; — sur l'échelle d'un saccharimètre, 61, 104; — dans les dosages de saccharose, 110, 162, 166, 167; — dans les dosages de glucose, 169; — dans les dosages des divers sucres, 110, 170; — dans l'inversion du saccharose, 172 à 174; — sur la rotation magnétique, 214, 215.
Tétrachlorure de carbone, 206.
Thallium (emploi de la raie du), 83.
Théories de l'activité optique des solutions, 112; — de la dispersion rotatoire, 135, 141; — physico-chimiques, 149 à 154; — moléculaires de l'activité optique, 131, 200; — de l'activité des milieux anisotropes, 186 à 194, 199, 200; — de la rotation magnétique, 219, 220, 222, 225.
Thermostats pour mesures polarimétriques, 67.
Titane (chlorure de), 209.
Titrages, voir Dosages.
Titre d'une solution ou d'un mélange, 107; influence du —, voir Concentration.
Tourmaline, 7.
Transversalité des vibrations lumineuses, 14.
Tschugaeff (règle de), 128.
Tubes polarimétriques, 62, 64, 65, 66.
Tysonite, 215, 224.

U

Ultra-violet (mesures dans l'), 84, 85.
Uniaxes (propagation de la lumière dans les cristaux), 18, 19; cristaux — actifs, 182.
Urines (dosage du glucose dans les), 171.

V

Vapeurs (pouvoir rotatoire des), 105; rotation magnétique des —, 214; dispersion rotatoire magnétique des —, 223, 224.
Vecteur lumineux de Fresnel, 14, 15.

Ventzke (échelle saccharimétrique), 159.
Verdet (lois de), 210, 216, 217; constante de —, 210, 212, 213, 214.
Vernier circulaire, 53.
Vibrations, 10; — lumineuses, 11; — rectilignes, 14; — lumineuses et plan de polarisation, 15; — elliptiques, 88; — rectilignes privilégiées, 18; — pointées par un prisme analyseur, 35; — pointées par un analyseur à pénombre, 39; — pointées par un analyseur de Lippich, 43; — pointées par un analyseur à lame demi-onde, 47, 48; — circulaires dans un milieu actif, 102, 103, 139, 140; — elliptiques privilégiées dans un cristal actif, 186 à 194; — circulaires transmises et réfléchies par un corps mésomorphe, 202; — circulaires dans le champ magnétique, 208, 219, 224, 227.
Vin (dosage des sucres dans le), 179.
Visuelle (conditions de l'observation), 40, 50.
Vitesse de propagation, voir : Propagation, Indices de réfraction.
Vitesse de réaction dans la mutarotation, 114; — pour les deux inverses optiques, 119; — dans la racémisation, 121; — dans l'inversion du saccharose, 173.

W

Wollaston (prisme de), 33.

X

Xénotime, 215, 224.

Z

Zeeman (phénomène de), 219, 224.
Zéro des appareils à pénombre, 39, 43. Voir : Mise au zéro.
Zinc (emploi des raies du), 83; iodure de —, 210.



TABLE DES AUTEURS

Les nombres en chiffres droits renvoient aux paragraphes ; les nombres en caractères gras sont les numéros de la liste bibliographique (pages 393 à 419).

A

Abbe, 32.
Abderhalden, 65, 67, **132**, **140**.
Abraham, 206, **735**.
Abram, 83, **208**.
Adams, 136, **260**, **468**, **469 bis**.
Ahrens, 28, 29, 33, **69**, **83**.
Aignan, **306**, **536**.
Airy, 186, 190, **677**.
Akermann, **461**.
Allison, 206, **736**, **736 bis**.
Amaral, **287**.
Andrews, **321**[1].
Anschütz, **352**.
Antrick, **572**.
Appleton, **879**, **880 ter**.
Arago, 9, 17, 100, 132, **44**, **47**, **254**, **450**.
Armstrong, 145, 154, **500**.
Arndtsen, 69, 149, 150, **149**, **509**.
Arons, 212, **758**.
Arrhénius, 151, **618**.
Ascher, **513**.
Astbury, **353**.
Aston (Mlle), **288**, **548**.
Austin (P. C.), 150, 154, **518**, **524**, **564**.

B

Babinet, 103, **267**.
Baeyer, **347**.
Baker, **321**[3].
Bakhuis Roozeboom, 118, **335**, **358**.
Barbour, **554**.
Barker, **865**.
Bartholin (Erasme), 5, **38**.
Bates, 60, 75, 80, 82, 83, 160, 163, 165, 225, **98**, **130**, **174**, **198**, **210**, **277 bis**, **455**, **586**, **592**.
Beams, 206, **736**.
Beatty, 85, **224**.
Beaulard, 188, 192, 194, **686**.
Becher, **52**.
Beckmann, **191**.
Becquerel (E.), 221.
Becquerel (H.), 212, 213, 214, 219, 221, 227, **739**, **753**, **761**, **779**, **801**, **878**.
Becquerel (J.), 185, 215, 224, **676**, **783 bis**, **843**, **844**, **844 bis**, **846**.
Beegle, **636**.
Bénard, 29, 158, 165, **72**, **580**.
Bencowitz, **173 bis**.
Berek, **53**, **70**.
Berger, **400**.
Bertin, 209, 210, **30**, **744**.
Berton, 146, **502**.
Bertrand, 25, **58**.
Betche, **790**.
Bichat, 206, 214, **732**, **774**, **776**.
Biilmann, 122, **390**.
Bijvoët, **717**.
Biot, 9, 53, 68, 100, 101, 105, 106, 108, 112, 132, 137, 147, 148, 150, 152, 153, 172, 176, 181, 183, 184, 198, **45**, **117**, **142**, **143**, **144**, **145**, **255**, **261**, **286**, **289**, **315**, **451**, **452**, **453**, **454**, **470**, **503**, **609**, **646**, **667**.
Biot (A.), **130 bis**.
Bischoff, **11**.
Biswas, **476**.
Blake, **592**.
Bloch, **167**.
Blondlot, 206, **732**.
Blunk, 65, **133**.
Bodewig, 182, **659**, **661**.
Bodländer, 182, **653**, **665**.
Boeseken, **415**[5].

Boissier, 66, **136.**
Bollemont (Grégoire de), **333.**
Boltzmann, 133, **457.**
Bonnans, 170, **606.**
Borel, **821.**
Born, 131, 185, 194, 200, **444, 718.**
Bose, 130, **440.**
Bouasse, **5.**
Bourquelot, 156, **577.**
Bovis, **43.**
Brace, 25, 44, 71, 72, 95, 208, **61, 100, 158, 246, 743.**
Bragg, 200, **391, 715.**
Brauns, 130, **438.**
Bredig, **369, 370.**
Breit, **880 bis.**
Bremer, 150, **525.**
Brewster, 3, 192, 198, **31, 692.**
Bridel, **577.**
Briot, 187, **679.**
Broca, 72, **166.**
Broch, 69, **147.**
Browne, 169, 175, 177, **17, 596, 600, 613, 637, 639 bis, 640.**
Bruhat, 26, 27, 36, 67, 72, 74. 84, 85, 93, 97, 136, 141, 150, 153, 154, **63, 85, 139, 164, 168, 177, 218, 220, 243, 307, 309, 491, 516, 527, 566.**
Bruni, **375.**
Buisson, 100, **259.**
Burgers, **717 bis.**
Burgess, **466.**
Bürki, 137, **479.**
Burrows, **407.**
Bursian, **311[2].**
Byk, **397.**

C

Caldwell, 78, **192, 303.**
Campbell, **358 bis.**
Carter, **834.**
Carvallo, 86, **229.**
Castleman, **828.**
Cau, 226, **862 bis.**
Chabrié, **374.**
Chancel, **617.**
de Chardonnet, **574.**
Chaudier, 214, **778.**
Chaudun (Mlle), 114, **324.**
Chaumont, 40, 50, 90, 97, **89, 115, 239, 253.**
Chauvin, 95, 215, **245, 781.**
Chavanne, **422.**
Chipart, 194, **702.**
Chwolson, **2.**
Van Cittert, 73, **171, 172.**
Clark, **620.**
Clerget, 158, 172, 173, 174, 176, **578, 611.**
Clough, **388.**
Colin, 114, **324.**
Comley, **476.**
Conroy, **35.**
Coode-Adams, 136, **260, 468, 469 bis.**
Cooper-Hewitt, 81.
Coper, 123, **400 bis.**
Corbino, 223, **734, 831.**
Cornu, 42, 53, 72, 103, 210, **95, 169, 265, 268, 740, 747, 748.**
Cotton, 31, 85, 90, 93, 95, 138, 140, 142, 148, 204, 225, **74, 201, 221, 238, 242, 247, 399, 484, 485, 810, 847.**
Coutin, **42.**
Creydt, 176, **639.**
Croullebois, 186, **678, 684.**
Crum-Brown, 128, **421.**
Cutter, 148, **466, 506.**

D

Dahlen, **820.**
Dakin, 120, **376.**
Danjon, **88.**
Darmois, 46, 84, 85, 117, 144, 145, 146, 150, 151, 154, 221, **22, 23, 106, 203, 213, 346, 497, 522, 565, 768.**
Darwin, **852 bis.**
Delépine, **339.**
Denigès, 170, **606.**
Desains, 86, 87, **226, 227.**
Desalbres, 117, **351.**
Descamps, 31, 85, 150, **74, 221, 521.**
Descloizeaux, 182, 184, **651, 655.**
Desfontaines, **429.**
Deutschmann, **550.**
von Deventer, **356.**
Dickson, **504.**
Disch, 221, **818.**
Donau, 65, **134.**
Dongier, 86, 90, **231, 240.**

Dove, 31, 32, 140, 185, 75, 79, 487.
Drouginine, 396 bis.
Drude, 112, 131, 133, 135, 136, 141, 148, 194, 222, 3, 701, 872.
Du Bois, 72, 211, 224, 162, 188, 750, 751, 845, 864.
Duboscq, 53, 125.
Dubrunfaut, 104, 110, 113, 172, 174, 175, 270, 296, 610, 624, 629.
Duclaux, 84, 85, 136, 215, 219, 469.
Dufet, 183, 184, 191, 669.
Duffour, 116, 328.
Dufour, 78, 193.
Dupont, 117, 146, 156, 351, 501, 576.
Dutilh, 366.
Dziewulski, 870, 877.

E

Ebert, 80, 196.
Eddy, 741.
Ehringhaus, 54.
Elias, 72, 74, 224, 225, 162, 173, 845, 850.
Erdmann, 114, 322.
Erlenmeyer, 436.
Evans, 222, 793, 829, 829 bis.
Ewald, 72, 164 bis.

F

Fabry, 8, 11, 81, 205.
Fairlie, 560.
Fajans, 369.
Fales, 187.
Faraday, 206, 207, 210, 221, 731, 737.
Felix, 415[5].
Feussner, 25, 59.
Findlay, 358 bis.
Fischer, 65, 120, 126, 135, 372, 392, 424.
Fiske, 370.
Fizeau, 69, 104, 146, 271.
Flatau, 424.
Flatow, 222, 830.
Fleischl, 70, 103, 156, 266.
Foote, 869.
Forchheimer, 789.
Förster, 567.
Försterling, 194, 236, 703.
Foucault, 24, 69, 50, 146.
Frankland, 549, 551.
Fréedericksz, 236.
Fresnel, 3, 11, 12, 14, 15, 17, 96, 102, 103, 181, 188, 199, 200, 208, 32, 47, 248, 263.
Freund, 430.
Freundler, 15, 398, 538, 541.
Friedel (Ch.), 337.
Friedel (G.), 201, 202, 204, 205, 27, 724, 730.

G

Gadamer, 121, 380.
Gaillard, 85, 225.
Gamble, 639 bis.
Gans, 112, 220, 311[1], 806.
Garbasso, 130, 441.
Gaubert, 197, 709, 727.
Gautier, 129, 432.
Gayon, 113.
Geiger, 835.
Gelin, 18.
Gennari, 153, 481, 562.
George, 202.
Gernez, 105, 118, 284, 359, 480.
Gibbs, 194, 700.
Giesel, 202, 723.
Gillis, 173, 174, 175, 176, 616, 638.
Girard, 158, 579.
Glan, 24, 28, 46, 71, 67, 102, 157.
Glazebrook, 28, 68.
Gleichen, 8.
Goerz, 76.
Goldhammer, 871.
Goldschmidt, 357, 430.
Gordon, 212, 752.
Gouy, 78, 187, 188, 190, 680.
Grandjean, 201, 722.
Gray, 131, 447.
Grégoire de Bollemont, 333.
Grimbert, 110, 295, 598, 625.
Groosmuller, 26, 64.
Grosse, 77.
Grossmann, 16, 514.
Groth, 182, 657.
Gubbe, 170, 602.
Gümlich, 100, 104, 90, 189, 256, 274.
Gumprich, 313.

Guye (Ch. E.), 84, 85, 104, 182, **212**, **278**, **282**, **663**.
Guye (Ph. A.), 105, 128, 129, 137, **287**, **288**, **396 bis**, **422**, **432**, **471**, **548**.

H

de Haas, **844**, **844 bis**.
Hackett, 223, **833**.
Hädrich, 151, **530**.
Haensch, 54, 58.
Haga, **714**.
Hagenbach, 137, **478**, **853**, **853 bis**.
Haidinger, 140, 185, **486**.
Von Halban, **225**[4].
Hall, **476**.
Haller, 117, **336**, **427**, **428**, **429**.
Hallo, **842**, **875**.
Hanot (Mlle), 26, 27, 36, **63**, **85**.
Harms, 207, 214, **777**.
Harris, **860**.
Hartnack, 25, **55**.
Hasert, 24, 25, **49**.
Havelock, 220, **807**.
Hecht, **683**.
Heele, **90**.
Hein, **540**.
Henderson, **560**.
Herapath, **41**.
Hermann, 200, **720**.
Herschel, 196, **705**.
Hertzfeld, 160, 173, 174, 176, **584**, **587**, **612**.
Hesse, 146, **569**.
Hettig, **415**[3].
Hilgendorff, **436**.
Hilger, 44, 51, 58, 66.
Hintze, 182, **656**.
Honda, 215.
Horne, **591**.
Houllevigue, **859**.
Houstoun, 194, **698**.
Hudson, 129, 175, **435**, **633**, **635**.
Hulburt, **828**, **881**.
Hunter, **206**, **465**, **475**.
Hussel, 86, **228**.
Huygens, 1, 5, 13, 18, 20, **39**.

I

Ilberg, **783**.
Ingersoll, 86, 87, 221, 222, 226, **232**, **233**, **237**, **816**, **824**, **857**, **868**.

J

Jackson, 160, 163, 165, 169, 173, 174, 175, 176, **455**, **586**, **594**, **616**, **638**.
Jacob (M.), 213, **766**.
Jacob (P.), 114, **323**.
Jaeger, 116, 143, 199, **14**, **326**, **330**, **400**, **420**, **495**, **714**.
Jahn, 218, **786**.
Jamin, 25, **57**, **682**.
Javelle, **766 bis**.
Jeantet, 84, 85, 136, **215**, **219**, **469**.
Jellett, 42, 53, **94**.
Joachim, 191, **691**.
Jobin, 44, 54, 97, 99.
Jodin, **643**.
Jones (D. O.), **829 bis**.
Jones (R. N.), **839 bis**.
Jorissen, **357**.
Joubert, 104, **273**, **775**.
Joubin, **814**.
Jungfleisch, 110, 121, **295**, **378**, **598**, **625**.

K

Karssen, **717**.
Kauffmann, **799**.
Kékulé, 121, **382**.
Kenyon, 133, 137, 154, **225**[1], **387**, **389**, **460**, **475**, **555**, **819**.
Kerr, 226, **863**.
Kipping, 118, **334**, **361**, **413**.
Kjeldahl, 175, **632**.
Kling, **18**.
Kolkmeijer, **717**.
Kopp, 148, **507**.
Köpsel, 212, **756**.
Krecke, 106, 110, **291**, **299**.
Krethlow, **791**, **853 bis**, **854**.
Kruis, **545**.
Kuhn, 114, **323**, **385 bis**.
Kundt, 211, **749**, **762**.

L

Ladenburg (A.), 119, **348**, **365**.
Ladenburg (R.), 225, **838**, **852**.
Landau, **825**.

Landé, 131, 445.
Landolt, 27, 54, 67, 76, 79, 105, 107, 149, 151, 155, 164, 165, 182, 7, 65, 122, 179, 185, 194, 283, 528, 543, 568, 664.
Lang (von), 69, 104, 133, 182, 151, 272, 456, 660, 682 bis.
Langevin, 811.
Laurent, 47, 53, 59, 112, 121.
Le Bel, 101, 124, 125, 381, 402, 404.
Leblanc, 203.
Le Châtelier, 104, 277.
Lehmann, 201, 203, 721, 725.
Leiss, 72, 85, 163, 170, 222.
Lemoine, 206, 735.
Lenz (K.), 575.
Lenz (W), 571.
Lepeschkin, 511.
Lespiau, 171, 608.
Lévy, 114, 320.
Lewis, 622.
Lichtenstadt, 406.
Liebisch, 189, 190, 191, 647, 688.
Lifschitz, 142, 494.
Lindet, 645.
Lindmann, 130, 439.
Lippich, 22, 26, 27, 28, 29, 36, 39, 41, 43, 48, 69, 71, 72, 75, 79, 62, 71, 84, 92, 96, 114, 152, 159, 175.
von Lippmann, 298.
Liquier (Mlle), 151, 534.
Livens, 112, 308.
Lobach, 856.
Lodge, 733.
Lommel, 133, 154, 458.
Longchambon, 96, 150, 154, 183, 184, 185, 191, 196, 198, 165, 249, 519, 523, 671, 675.
Lonsdale, 415[4].
Lorentz, 112, 219, 222, 28.
Loria, 866.
Lowry, 72, 77, 78, 80, 82, 83, 85, 100, 122, 126, 133, 136, 148, 150, 154, 213, 221, 25, 26, 137, 161, 182, 183, 207, 208, 213 bis, 258, 260, 317, 321[2], 384, 437, 459, 462, 464, 466, 467, 468, 504, 506, 518, 521 bis, 524, 563, 564, 770, 819, 822, 823.
Lucas, 116, 150, 154, 292, 332, 520.
Lüdtge, 773.
Lummer, 41, 46, 93, 111.
de Luynes, 158, 579.

M

Mac Alpine, 476.
Macaluso, 223, 831.
Mac Connel, 685.
Macé de Lépinay, 46, 107.
Mach, 192, 694.
Mac Kenzie, 119, 367, 388.
Maisel, 153.
Mallard, 199, 200, 712.
de Mallemann, 112, 131, 149, 150, 153, 188, 192, 194, 200, 220, 314, 448, 449, 508, 517, 695, 696, 719, 808, 855.
Malus, 1, 5, 8, 16, 29, 40.
Manley, 184.
Maquenne, 417.
Marbach, 182, 196, 198, 649.
Marcelin, 621.
March, 428.
Marckwald, 119, 367, 368.
Mark, 415[1].
Martens, 124, 130 bis.
Martin, 867.
Martin-Claude, 644.
Mascart, 158, 165, 1, 580.
Matteucci, 771.
Mauguin, 707, 716.
Maxwell, 14.
Mayrhofer, 225[5].
Meisenheimer, 406.
Meissl, 170, 607.
Merten, 192, 694.
Meslin, 103, 264, 269.
Meulenhoff, 408.
Meyer (J.), 396, 619.
Meyer (U.), 86, 87, 234.
Miller, 741.
Mills, 742.
Milne, 46, 109.
Minguin, 333, 338, 537.
Mitchell, 487 bis.
Mitscherlisch, 53, 118.
Mohr, 159.
Moigno, 192, 693.
Molby, 104, 105, 137, 280, 285, 482.
Monnory, 681.

Moreau, 86, 230, 815.
Morley, 741.
Morrel, 187.
Moureu, 797.
Mouton, 238, 810.
Muller, 319, 795, 797, 798.
Murphy, 36.

N

Nakamura, 46, 103.
Nasini, 153, 164, 302, 562.
Natanson, 140, 204, 224, 490, 841.
Nelson, 636.
Nernst, 544.
Neville, 411.
Nicholas, 464 bis, 476.
Nichols, 880.
Nicol, 22, 25, 48, 55 bis.
Nörremberg, 1, 30.
Nutting, 84, 85, 200, 214, 526.

O

Ogorodnikoff, 505.
Ollivier, 6, 750 bis, 775 bis.
Onnes (K.), 215, 224, 844.
Oppenheimer, 788.
Oseen, 112, 131, 311, 443.
Ost, 599, 603.
Ostromisslensky, 118, 360.
Ostwald, 342.
Oudemans, 151, 529, 570.

P

Palumbo, 313 bis.
Panichi, 104, 279.
Pape, 182, 652.
Paricek, 546.
Passa, 859.
Pasteur, 101, 115, 116, 118, 119, 120, 121, 123, 124, 126, 175, 195, 196, 197, 10, 262, 325, 329, 331, 363, 371, 377, 415, 628, 706.
Patterson, 67, 129, 153, 141 bis, 434, 476, 515, 553, 558, 559, 560.
Pauer, 805.
Paul (D. M.), 368.
Paul (Th.), 67, 141.
Pauthenier, 84, 85, 136, 154, 218, 527, 566.
Peachey, 119, 125, 327, 364, 405, 409, 412, 547.
Peacock, 310.
Pearce, 138.
Pellat, 110, 165, 293, 593.
Pellet, 65, 160, 131.
Pellin, 72, 51, 91, 166.
Perkin, 77, 127, 213, 216, 218, 181, 343, 769, 792, 796.
Perkin (jr.), 416.
Perucca, 182, 185, 225 [2], 666, 673.
Pescetta, 552.
Pfleiderer, 225, 853.
Pflüger, 84, 216.
Pfund, 235.
Phelps, 277 bis.
Phillips, 386, 387, 476.
Pickard (G. W.), 227, 882.
Pickard (R. H.), 133, 137, 154, 389, 460, 475, 551, 555, 819.
Piutti, 373.
Pockels, 19.
Pocklington, 182, 183, 184, 191, 650.
Poggiale, 178, 641.
Pollak, 212, 757.
Pope, 118, 119, 124, 125, 127, 137, 24, 327, 334, 361, 364, 403, 405, 409, 411, 412, 416, 473, 547.
Popovici, 155, 573.
Poritsky, 862.
Potier, 210, 747.
Poynting, 46, 104, 108.
Prazmowski, 25, 59, 55, 129.
Pribram, 169, 597.
de la Provostaye, 86, 226.
Pulfrich, 648.
Purdie, 554.

Q

Quincke, 212, 755.

R

Rabinovitch, 239 bis.
Radicke, 25, 55 ter.

Raoult, 151, 341.
Ratcliffe, 880 ter.
Lord Rayleigh, 46, 212, 34, 105, 754.
Rayman, 152, 539, 545.
Read, 124, 403.
Reis, 415².
Reusch, 199, 710.
Ribaud, 217, 836, 837.
Richards (C. E.), 851.
Richards (E. M.), 133, 462, 464.
Richardson, 220, 222, 809, 827, 851.
Righi, 226, 738, 858.
Rinderknecht, 463, 474.
Ritz, 488.
de La Rive, 772.
Roberts, 225, 851.
Rochon, 33, 80.
Rodger, 212, 214, 759.
Roentgen, 762.
Rood, 33.
Roozeboom (Bakhuis), 118, 335, 358.
Rosanoff, 129, 433, 620.
Rose, 185, 672.
Rosenbohm, 494.
Roux, 321.
Royer, 202, 204, 724, 728.
Ruhmkorff, 213, 767.
Rupe, 128, 133, 137, 143, 148, 426, 461, 474, 477, 507,

S

Sacchi, 354.
Sachs, 589.
Saillard, 160, 175, 305, 583, 630, 631.
Sand, 83, 209.
Santon, 88 bis.
Sarasin, 84, 85, 104, 211, 276, 278.
Savart, 38.
Van Schaik, 813.
Scheiller, 590.
Schelleng, 880.
Schenck, 205, 729.
Scherrer, 803.
Schleede, 415³.
Schmauss, 225.
Schmidt, 54, 58.
Schmitz, 300.
Schmöger, 605, 642.
Schneider (E.), 415³.
Schneider (G. H.), 151, 532.
Schönrock, 58, 80, 100, 104, 110, 159, 160, 163, 165, 217, 97, 127, 176, 197, 257, 275, 294, 582, 585, 791 bis.
Schoof, 85, 223.
Schröder, 69.
Schulz, 30, 32, 50, 72, 6 bis, 8, 37, 73, 76, 78, 99, 116, 164 bis, 178, 180.
Schütz, 76.
Schwers, 794.
Seherr-Toss, 185, 674.
de Senarmont, 33, 37, 91, 183, 81, 86, 241, 668.
Sève, 81, 96, 186, 204, 250.
Seyffart, 71, 160.
Shibata, 345.
Shinn, 533.
Sibley, 620.
Sidersky, 160.
Siertsema, 212, 213, 214, 219, 221, 225, 760, 763, 802, 826, 848.
Simon, 414.
Singh, 476.
Sirks, 764.
Skinner, 252, 851.
Smiles, 410.
Smirnoff, 393.
Smith (Cl.), 350.
Smith (G. F.), 321².
Smith (J. H.), 851.
Snow, 876.
Sohncke, 104, 182, 199, 281, 662, 711.
Sokoloff, 394.
Soleil, 45, 53, 56, 57, 59, 181, 192, 101, 119, 123, 125, 128, 693.
Sommerfeld, 804.
Soret (Ch.), 104, 278.
Soret (J. L.), 84, 85, 211, 276.
Spassky, 22, 48 bis.
Specchia, 862 ter.
Stammer, 126.
Stanek, 160, 588.
Stark, 131, 442.
Stefan, 69, 150.
Stephens, 222, 793, 829.
Steuerwald, 174, 615, 627.
Stewart, 344.
Stöber, 25, 60.
Stoyanoff, 222, 765.
Stscheglajeff, 751.

Stumpf, 140, 204, 489, 726.
Sulc, 546.

T

Tanret, 113, 316, 418.
Thompson, 25, 28, 56, 66, 69.
Thomson (D.), 559.
Thomson (J. J.), 131, 446.
Thouvenot, 798.
Timorew, 311².
Tissot, 51.
Todesco, 225³.
Tollens, 111, 164, 169, 301, 595.
Tool, 97, 251, 851.
Traube, 182, 184, 658.
Truchon, 644.
Tschugaeff, 128, 142, 143, 144, 148, 394, 425, 483, 493, 496, 499, 505.
Tuchschmid, 110, 297, 604.
Tuckerman, 94, 244.
Turley, 387.
Turner, 407.

U

Urech, 318.

V

Van't Hoff, 101, 118, 124, 127, 129, 356, 357, 401, 431.
Varin, 797.
Vavon, 146, 498, 502.
Vellinger, 151, 535.
Ventzke, 159, 581.
Verdet, 209, 210, 216, 221, 745, 785, 812.
Vernon, 213 bis, 521 bis.
Vèzes, 156, 576.
Vieth, 215, 784.
Villavecchia, 164, 302.
Vlès, 151, 535.
Voigt, 191, 193, 194, 219, 222, 224, 20, 690, 697, 704, 780, 800, 840, 874.
Vosburgh, 170, 174, 601, 623.

W

Wachsmuth, 218, 787.
Wagner-Jauregg, 476.
Walden, 121, 122, 128, 137, 153, 11, 13, 21, 379, 383, 385, 423, 472, 531, 556.
Walker (H. S.), 614.
Walker (J.), 189, 687.
Walker (E. E.), 145, 154, 437, 500.
Wallach, 127, 340, 349, 416.
Wallerant, 183, 197, 670, 708.
Watson (W.), 212, 214, 759.
Watson (W. H.), 852 bis.
Wedding, 782.
Wedencewa, 141, 492.
Weder, 191, 689.
Weiss, 395.
Weissenberg, 126, 415¹.
Wendell, 510.
Wenzel, 190, 647, 688.
Werner, 118, 127, 12, 362, 419.
Wetterfors, 312.
Wever, 194, 699.
Wharton, 549.
Whymper, 78, 192, 303.
Wiedemann, 69, 70, 210, 221, 148, 155, 746, 817.
Wiener, 15, 46.
Wild, 38, 53, 87, 120.
Wilhelmy, 106, 290.
Willstätter, 626.
Wind, 873.
Winmill, 137, 473.
Winther, 153, 512, 557.
Wollaston, 33, 82.
Wood (C. E.), 464 bis, 476.
Wood (R. W.), 80, 223, 225, 4, 199, 832, 833, 834, 837, 839, 849.
Worley, 304, 321¹.
Wreschner, 16.
Wright, 46, 110.
Wyrouboff, 153, 182, 184, 199, 355, 542, 561, 654, 713.

Y

Yvon, 44, 54, 97, 99, 166, 169.

Z

Zechmeister, 626.
Zeeman, 224, 842.
Zerban, 175, 634.
Zimmern, 42.
Zocher, 123, 400 bis.
Zöllner, 80, 195.

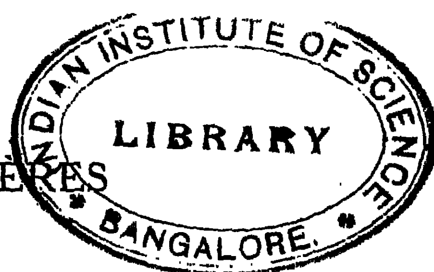


TABLE DES MATIÈRES

Pages

PRÉFACE VII
INTRODUCTION XI
ERRATA XVI

PREMIÈRE PARTIE

LES APPAREILS DE MESURES POLARIMÉTRIQUES

CHAPITRE I

NOTIONS GÉNÉRALES SUR LA POLARISATION DE LA LUMIÈRE

1. Expériences fondamentales.

§ 1. Polarisation par réflexion 1
§ 2. Polariseurs; analyseurs; plan de polarisation 3
§ 3. Polarisation totale et polarisation partielle; loi de Brewster 4
§ 4. Polarisation par réfraction 5
§ 5. Double réfraction du spath d'Islande 6
§ 6. Polarisation par double réfraction; polariseurs en spath 8
§ 7. Généralité des phénomènes de double réfraction 10
§ 8. Loi de Malus 12
§ 9. Polarisation rotatoire 12

2. Interprétation des phénomènes de polarisation par la théorie des vibrations lumineuses.

§ 10. Généralités sur les vibrations 14
§ 11. Vibrations lumineuses 16
§ 12. Propagation des vibrations lumineuses 17
§ 13. Construction d'Huygens 20
§ 14. Transversalité des vibrations lumineuses 22
§ 15. Vibration lumineuse et plan de polarisation 23
§ 16. Loi de Malus 26
§ 17. Constitution de la lumière naturelle monochromatique 27

CHAPITRE II

LES PRISMES POLARISEURS

1. Propagation de la lumière dans un cristal uniaxe.

§ 18. Surface d'onde; propagation d'une onde plane 30
§ 19. Rayon lumineux 33
§ 20. Réfraction cristalline 35
§ 21. Réflexion totale 37

2. *Polariseurs à réflexion totale.*

Page

§ 22. Prisme de Nicol. 39
§ 23. Champ du nicol 41
§ 24. Prisme de Foucault. 43
§ 25. Modifications diverses du prisme de Nicol. 44
§ 26. Polarisation d'un faisceau de rayons. 46
§ 27. La frange noire de Lippich. 47
§ 28. Prismes à champ normal. 49
§ 29. Calcul d'un prisme de Glazebrook. 51
§ 30. Calcul d'un prisme de Glan. 53

3. *Polariseurs à double image.*

§ 31. Prismes biréfringents simples. 55
§ 32. Prismes composés spath-verre 57
§ 33. Prismes biréfringents doubles 58

CHAPITRE III

DÉTERMINATION DE L'ORIENTATION D'UNE VIBRATION RECTILIGNE

1. *Les différents modes de pointé.*

§ 34. Problème général de la polarimétrie. 61
§ 35. Analyseur à extinction. 62
§ 36. Emploi de la frange noire de Lippich. 63
§ 37. Analyseurs à pointé de franges. 64
§ 38. Analyseurs à disparition de franges. 66
§ 39. Analyseurs à pénombre 67
§ 40. Sensibilité des appareils à pénombre. 70

2. *Réalisation des analyseurs à pénombre.*

§ 41. Conditions générales. 73
§ 42. Nicols coupés. 75
§ 43. Prisme de Lippich. 75
§ 44. Modifications de l'analyseur de Lippich. 77
§ 45. Biquartz de Soleil. 78
§ 46. Analyseurs à lame douée du pouvoir rotatoire. 80
§ 47. Analyseur à lame demi-onde. 81
§ 48. Influence de l'inexactitude de la lame demi-onde. 83

CHAPITRE IV

LES APPAREILS DE MESURE DES ROTATIONS

1. *Polarimètres.*

§ 49. Montage d'un analyseur à pénombre. 86
§ 50. Conditions de l'observation visuelle. 88

Pages
§ 51. Polarimètres à pénombre industriels. 89
§ 52. Marche des rayons dans les polarimètres industriels. 91
§ 53. Construction des polarimètres. 94
§ 54. Construction des polarimètres de précision. 97
§ 55. Exécution d'une mesure. 99

2. *Saccharimètres.*

§ 56. Compensateur de Soleil. 101
§ 57. Échelle saccharimétrique. 104
§ 58. Emploi de la lumière blanche. 105
§ 59. Construction des saccharimètres 108
§ 60. Construction des saccharimètres de précision. 109
§ 61. Exécution des mesures. 111
§ 62. Contrôle et étalonnage du compensateur. 114

3. *Lampes et tubes polarimétriques.*

§ 63. Lampes pour saccharimètres. 115
§ 64. Tubes polarimétriques ordinaires. 118
§ 65. Tubes polarimétriques spéciaux. 119
§ 66. Glaces de fermeture. 121
§ 67. Mesures à des températures différant de la température ambiante . 123

CHAPITRE V.

Mesures de dispersion rotatoire

1. *Emploi d'une source de lumière blanche.*

§ 68. Généralités. 126
§ 69. Emploi d'un spectre cannelé. 127
§ 70. Emploi d'un double spectre cannelé. 129
§ 71. Spectropolarimètres 130
§ 72. Construction des monochromateurs. 132
§ 73. Élimination de la lumière parasite. 135
§ 74. Théorie des monochromateurs 137
§ 75. Centre de gravité optique. 138
§ 76. Emploi d'écrans colorés. 141

2. *Emploi de sources monochromatiques.*

§ 77. Généralités sur la purification des radiations. 142
§ 78. Lampe à sodium. 143
§ 79. Purification de la lumière du sodium. 146
§ 80. Centre de gravité optique de la lumière du sodium. 147
§ 81. Arc au mercure. 148
§ 82. Emploi des raies de l'arc au mercure. 152
§ 83. Emploi d'autres radiations. 154

3. Mesures en dehors du spectre visible.

Pages

§ 84. Appareils utilisables dans l'ultra-violet. 155
§ 85. Méthodes de mesure dans l'ultra-violet. 157
§ 86. Appareils utilisables dans l'infra-rouge. 161
§ 87. Méthodes de mesure dans l'infra-rouge 162

CHAPITRE VI

MESURES DE DICHROÏSME CIRCULAIRE

1. Définitions et propriétés fondamentales.

§ 88. Définition des vibrations elliptiques. 165
§ 89. Action d'un prisme analyseur sur une vibration elliptique. 167
§ 90. Lame quart d'onde : définition et construction. 168
§ 91. Lame quart d'onde : propriétés fondamentales. 169
§ 92. Action d'une lame quart d'onde sur une vibration elliptique quelconque. 171

2. Mesures polarimétriques sur les substances présentant le dichroïsme circulaire.

§ 93. Position du problème. 173
§ 94. Détermination de la rotation produite par une substance dichroïque. 174
§ 95. Mesure des dichroïsmes dans le cas des rotations très faibles . . 176
§ 96. Discussion des causes d'erreur 177
§ 97. Mesure des dichroïsmes dans le cas général 179
§ 98. Cas des dichroïsmes faibles 181
§ 99. Emploi à la mesure des dichroïsmes d'un polarimètre ordinaire . 181

DEUXIÈME PARTIE

LES PHÉNOMÈNES DE POLARISATION ROTATOIRE ET LEURS APPLICATIONS

CHAPITRE VII

POLARISATION ROTATOIRE NATURELLE EN LUMIÈRE MONOCHROMATIQUE

1. Lois générales.

§ 100. Rotation du quartz 185
§ 101. Liquides actifs. 186
§ 102. Théorie de Fresnel. 188
§ 103. Biréfringence circulaire. 190
§ 104. Influence de la température sur la rotation du quartz. 191

Pages
§ 105. Influence de la température et de l'état physique sur la rotation des substances fluides : pouvoir rotatoire spécifique. 193

2. *Lois relatives aux solutions et aux mélanges.*

§ 106. Loi de Biot : pouvoir rotatoire spécifique. 194
§ 107. Concentration et titre. 196
§ 108. Loi de Biot dans le cas des mélanges. 197
§ 109. Principe des dosages polarimétriques. 198
§ 110. Variation du pouvoir rotatoire spécifique avec la température. . . 200
§ 111. Variation du pouvoir rotatoire spécifique avec la concentration. 201
§ 112. Validité de la loi de Biot. 203
§ 113. Mutarotation. 204
§ 114. Vitesses de réaction 206

CHAPITRE VIII

ACTIVITÉ OPTIQUE ET CONSTITUTION DE LA MOLÉCULE.

1. *Dissymétrie moléculaire et racémie.*

§ 115. Les antipodes optiques. 208
§ 116. Dissymétrie moléculaire et dissymétrie cristalline. 210
§ 117. Les racémiques. 212
§ 118. Dédoublement des racémiques par cristallisation. 214
§ 119. Dédoublement des racémiques par combinaison avec des substances actives. 215
§ 120. Dédoublement des racémiques à l'aide d'organismes vivants. . . 217
§ 121. Racémisation. 218
§ 122. Inversion de Walden. 219
§ 123. Synthèse dissymétrique 221

2. *Notions de stéréochimie.*

§ 124. Le carbone asymétrique. 222
§ 125. Atomes asymétriques autres que l'atome de carbone. 224
§ 126. Molécules à plusieurs atomes de carbone asymétriques. 224
§ 127. Insuffisance de la notion d'atome asymétrique. 226
§ 128. Grandeur du pouvoir rotatoire et constitution chimique. 228
§ 129. Superposition optique. 230
§ 130. Nature de la dissymétrie de la molécule contenant un atome de carbone asymétrique 231
§ 131. Les théories moléculaires modernes du pouvoir rotatoire. . . . 232

CHAPITRE IX

LA DISPERSION ROTATOIRE

1. *Dispersion normale.*

§ 132. Formule de Biot. . . . .

Pages

§ 133. Formule de Drude à un seul terme. 236
§ 134. Rapport de dispersion 237
§ 135. Formule de Drude à plusieurs termes. 239
§ 136. Dispersion du quartz. 240
§ 137. Règles concernant la dispersion rotatoire. 242

2. Dispersion des corps colorés.

§ 138. Dispersion rotatoire au voisinage d'une bande d'absorption. . . 243
§ 139. Dichroïsme circulaire. 246
§ 140. Dichroïsme circulaire et dispersion rotatoire. 248
§ 141. Formules de Drude. 250
§ 142. Conditions d'existence de l'effet Cotton. 252
§ 143. Relation générale entre l'absorption et la dispersion rotatoire. . . 253

3. Dispersion rotatoire des mélanges.

§ 144. Définition de l'espèce chimique. 256
§ 145. Diagramme de Darmois. 257
§ 146. Applications du diagramme de Darmois 258
§ 147. Dispersion anormale des mélanges. 260
§ 148. Les différents types de dispersion rotatoire. 261

4. Les anomalies de la dispersion et les écarts à la loi de Biot.

§ 149. Possibilité d'une interprétation physico-chimique. 261
§ 150. Résultats expérimentaux concernant l'acide tartrique. 262
§ 151. Dissociation électrolytique. 266
§ 152. Combinaison avec le solvant. 267
§ 153. Polymérisation. 269
§ 154. Isomérie dynamique 270

CHAPITRE X

Les principaux dosages polarimétriques

1. Généralités sur les dosages polarimétriques.

§ 155. Formules générales. 273
§ 156. Emplois des dosages polarimétriques 274

2. Dosage du saccharose par polarisation directe.

§ 157. Degré saccharimétrique. 275
§ 158. Échelle française 277
§ 159. Échelle Ventzke. 278
§ 160. Échelle internationale. 279
§ 161. Préparation des solutions. 281
§ 162. Correction de température. 282
§ 163. Correction de source. 284

Pages
§ 164. Correction de concentration. 285
§ 165. Correction de graduation et de base. 286
§ 166. Graphique d'Yvon. 287
§ 167. Importance des corrections et précision des mesures 289

3. Dosage d'un sucre autre que le saccharose.

§ 168. Principe. 290
§ 169. Les différentes corrections : cas particulier du glucose. 291
§ 170. Formules relatives aux autres sucres. 294
§ 171. Dosage du glucose dans les urines. 294

4. Dosage du saccharose par inversion.

§ 172. Principe. 296
§ 173. Mode opératoire. 297
§ 174. Valeur du diviseur de Clerget. 298
§ 175. Influence des impuretés et précision de la méthode. 299

5. Analyse quantitative des mélanges de sucres.

§ 176. Analyse d'un mélange de saccharose et d'un autre sucre : application aux mélasses. 300
§ 177. Analyse d'un mélange de trois sucres. 302
§ 178. Calcul des concentrations dans un produit liquide : lait, bière. . 303
§ 179. Détermination des concentrations en saccharose, sucre interverti et glucose ou lévulose. 305
§ 180. Application aux matières alimentaires sucrées. 306

CHAPITRE XI

Polarisation rotatoire cristalline

1. Pouvoir rotatoire dans une direction de biréfringence nulle.

§ 181. Pouvoir rotatoire du quartz suivant son axe : phénomènes colorés. 309
§ 182. Les différents cristaux actifs (uniaxes et cubiques). 311
§ 183. Mesure du pouvoir rotatoire des cristaux biaxes. 313
§ 184. Valeurs des pouvoirs rotatoires des cristaux biaxes. — Pouvoir rotatoire cristallin et pouvoir rotatoire moléculaire 314
§ 185. Dispersion rotatoire cristalline. 316

2. Pouvoir rotatoire dans une direction quelconque.

§ 186. Hypothèse d'Airy. 318
§ 187. Superposition du pouvoir rotatoire et de la biréfringence. . . . 319
§ 188. Théorie de Gouy : expériences de vérification. 321
§ 189. Rayons voisins de l'axe : figure d'interférences du quartz en lumière polarisée convergente. 325
§ 190. Spirales d'Airy. . . . .
§ 191. Phénomènes au voisinage d'un axe dans les cristaux biaxes . . .

Pages
§ 164. Correction de concentration. 285
§ 165. Correction de graduation et de base. 286
§ 166. Graphique d'Yvon. 287
§ 167. Importance des corrections et précision des mesures 289

3. *Dosage d'un sucre autre que le saccharose.*

§ 168. Principe. 290
§ 169. Les différentes corrections : cas particulier du glucose. 291
§ 170. Formules relatives aux autres sucres. 294
§ 171. Dosage du glucose dans les urines. 294

4. *Dosage du saccharose par inversion.*

§ 172. Principe. 296
§ 173. Mode opératoire. 297
§ 174. Valeur du diviseur de Clerget. 298
§ 175. Influence des impuretés et précision de la méthode. 299

5. *Analyse quantitative des mélanges de sucres.*

§ 176. Analyse d'un mélange de saccharose et d'un autre sucre : application aux mélasses. 300
§ 177. Analyse d'un mélange de trois sucres. 302
§ 178. Calcul des concentrations dans un produit liquide : lait, bière. . 303
§ 179. Détermination des concentrations en saccharose, sucre interverti et glucose ou lévulose. 305
§ 180. Application aux matières alimentaires sucrées. 306

CHAPITRE XI

Polarisation rotatoire cristalline

1. *Pouvoir rotatoire dans une direction de biréfringence nulle.*

§ 181. Pouvoir rotatoire du quartz suivant son axe : phénomènes colorés. 309
§ 182. Les différents cristaux actifs (uniaxes et cubiques). 311
§ 183. Mesure du pouvoir rotatoire des cristaux biaxes. 313
§ 184. Valeurs des pouvoirs rotatoires des cristaux biaxes. — Pouvoir rotatoire cristallin et pouvoir rotatoire moléculaire 314
§ 185. Dispersion rotatoire cristalline. 316

2. *Pouvoir rotatoire dans une direction quelconque.*

§ 186. Hypothèse d'Airy. 318
§ 187. Superposition du pouvoir rotatoire et de la biréfringence. 319
§ 188. Théorie de Gouy : expériences de vérification. 321
§ 189. Rayons voisins de l'axe : figure d'interférences du quartz en lumière polarisée convergente. 323
§ 190. Spirales d'Airy. 325
§ 191. Phénomènes au voisinage d'un axe dans les cristaux biaxes 328

Pag

§ 192. Superposition du pouvoir rotatoire et d'une biréfringence accidentelle 33
§ 193. Rayons perpendiculaires à l'axe dans le quartz. 33
§ 194. Théorie générale du pouvoir rotatoire dans les milieux anisotropes. 33

3. *Pouvoir rotatoire cristallin et structure des cristaux.*

§ 195. Symétrie des cristaux actifs. 33
§ 196. Pouvoir rotatoire et dissymétrie de forme cristalline 33
§ 197. Sphérolites à fibres tordues. 34
§ 198. Pouvoir rotatoire cristallin et pouvoir rotatoire moléculaire. . . . 34
§ 199. Hypothèse de la structure lamellaire des cristaux actifs. 34
§ 200. Structure des cristaux actifs et théories moléculaires du pouvoir rotatoire. 34

4. *Pouvoir rotatoire à l'état mésomorphe.*

§ 201. Conditions d'existence du pouvoir rotatoire. 3
§ 202. Couleurs diffusées par les corps cholestériques. 3
§ 203. Mesure du pouvoir rotatoire 3
§ 204. Dispersion rotatoire. 3
§ 205. Pouvoir rotatoire cholestérique et structure à plans. 3

CHAPITRE XII

POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE

1. *Lois générales.*

§ 206. Le phénomène de polarisation rotatoire magnétique. . . . . . .
§ 207. Sens et symétrie du phénomène. . . . .
§ 208. Biréfringence circulaire magnétique. . . . .
§ 209. Corps positifs et corps négatifs. . . . .
§ 210. Lois de Verdet : constante de Verdet et pouvoir rotatoire magnétique
§ 211. Cas des substances ferromagnétiques : loi de du Bois. . . . . . .
§ 212. Méthodes de mesures absolues. . . . .
§ 213. Méthodes de mesures relatives. . . . .

2. *Rotation magnétique et constitution du milieu.*

§ 214. Influence de la température et de l'état physique : mesures sur les gaz et les vapeurs . . . .
§ 215. Rotation magnétique des corps cristallisés. . . . .
§ 216. Rotation magnétique des mélanges et des solutions : loi d'additivité de Verdet. . . . .
§ 217. Inexactitude de la loi d'additivité de Verdet. . . . .
§ 218. Pouvoir rotatoire magnétique moléculaire et constitution chimique.
§ 219. Phénomène de Zeeman et polarisation rotatoire magnétique. . .
§ 220. Théorie moléculaire de la polarisation rotatoire magnétique. .

3. *Dispersion rotatoire magnétique.*

Pages

§ 221. Dispersion des corps transparents. 377
§ 222. Formules de dispersion. 378
§ 223. Dispersion rotatoire magnétique au voisinage des raies d'absorption. 380
§ 224. Rotation magnétique à l'intérieur d'une bande d'absorption. . . 382
§ 225. Dispersion rotatoire magnétique des solutions contenant un atome paramagnétique 384
§ 226. Propriétés magnéto-optiques des métaux ferro-magnétiques. . . . 387
§ 227. Polarisation rotatoire magnétique des ondes hertziennes. . . . 389

Bibliographie. 393

Table alphabétique des matières. 420

Table des auteurs. 431

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT, NANCY-PARIS-STRASBOURG